

80

PCT

世界知的所有権機関
国際事務局



特許協力条約に基づいて公開された国際出願

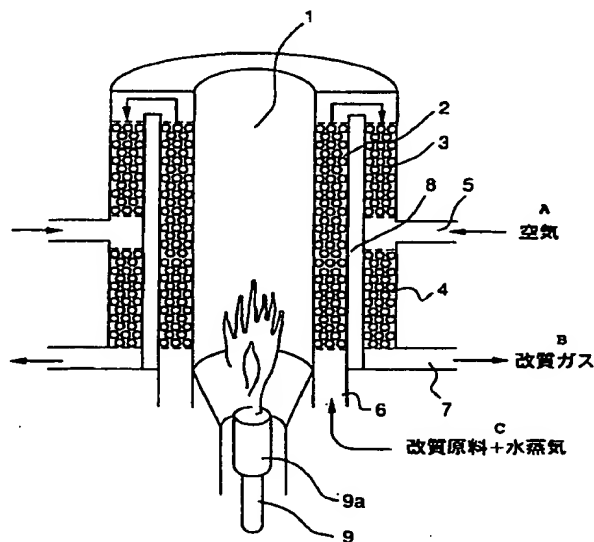
(51) 国際特許分類6 C01B 3/48		A1	(11) 国際公開番号 WO98/00361
			(43) 国際公開日 1998年1月8日(08.01.98)
(21) 国際出願番号 PCT/JP97/02265 (22) 国際出願日 1997年6月30日(30.06.97) (30) 優先権データ 特願平8/170483 1996年6月28日(28.06.96) JP (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 松下電工株式会社 (MATSUSHITA ELECTRIC WORKS, LTD.)[JP/JP] 〒571 大阪府門真市大字門真1048番地 Osaka, (JP) (72) 発明者; および (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ) 工藤 均(KUDO, Hitoshi)[JP/JP] 〒573 大阪府枚方市出口4丁目32-8 Osaka, (JP) 山鹿範行(YAMAGA, Noriyuki)[JP/JP] 〒573 大阪府枚方市香里ヶ丘2丁目2-A03-401 Osaka, (JP) 品川幹夫(SHINAGAWA, Mikio)[JP/JP] 〒572 大阪府寝屋川市三井カ丘4丁目4-78-201 Osaka, (JP) (74) 代理人 弁理士 青山 葆, 外(AOYAMA, Tamotsu et al.) 〒540 大阪府大阪市中央区城見1丁目3番7号 IMPビル 青山特許事務所 Osaka, (JP)		(81) 指定国 AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, GH, HU, IL, IS, JP, KE, KG, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZW, ARIPO特許 (GH, KE, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), 欧州特許 (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG). 添付公開書類 国際調査報告書	

(54)Title: MODIFICATION APPARATUS

(54)発明の名称 改質装置

(57) Abstract

This modification apparatus is provided with a raw material modification section including a heat source for generating heat when a fuel gas is burnt and adapted to reaction heat directly from the heat source, vapor-modify a material, and produce a modification gas containing hydrogen as a main component, a shift reaction section for reducing by a water shift reaction the amount of CO contained in the modified gas formed in the raw material modification section, and a CO oxidation section adapted to further reduce the amount of CO contained in the modified gas after the process in the shift reaction section, by oxidizing the same. These sections are united as independent sections. These raw material modification section, shift reaction section and CO oxidation section are arranged so that the shift reaction section and CO oxidation section are indirectly heated by the heat transmitted from the heat source of the raw material modification section. The indirect heating is conducted by a solid heat transmission method by which heat is transmitted from the outer faces of the combustion chamber via an intermediate member, a method utilizing radiant heat, and a method utilizing the heat of a combustion exhaust gas discharged from the combustion chamber. Since this modification apparatus is provided with these three independent reaction portions united together, it can be miniaturized, and the heat from the heat source can be utilized effectively, and the controlling of temperatures in the reaction sections can be done excellently.



A ... air
B ... modified gas
C ... material to be modified plus vapor

(57) 要約

本発明に係る改質装置は、燃料ガスの燃焼により発熱する熱源を含み、この熱源から直接反応熱を得て改質原料を水蒸気改質し水素を主成分とする改質ガスを生成させる原料改質部と、この原料改質部で生成した改質ガス中に含まれるCOを水性シフト反応により低減させるシフト反応部と、このシフト反応部にて処理した後の改質ガス中に含まれるCOを酸化してさらに低減させるCO酸化部とをそれぞれ独立したセクションとして一体に備えている。そして、上記原料改質部とシフト反応部とCO酸化部は、上記シフト反応部及びCO酸化部が上記原料改質部の熱源からの伝熱により間接加熱されるように配置されている。間接加熱する手法としては、上記燃焼室の外周から中間体を介して伝わる固体伝熱や輻射熱を利用する手法、上記燃焼室から出る燃焼排ガスの熱を利用する手法がある。本発明の改質装置では、上記3つの独立した各反応部を一体に備えることで小型化が可能であり、熱源の熱を有効利用でき、さらに各反応部の温度制御が良好に行える。

参考情報

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に記載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード

AL	アルバニア	ES	スペイン	LR	リベリア	SG	シンガポール
AM	アルメニア	FI	フィンランド	LS	レソト	SI	スロヴェニア
AT	オーストリア	FR	フランス	LT	リトアニア	SK	スロヴァキア共和国
AU	オーストラリア	GA	ガボン	LU	ルクセンブルグ	SL	シエラレオネ
AZ	アゼルバイジャン	GB	英国	LV	ラトヴィア	SN	セネガル
BA	ボスニア・エルツェゴビナ	GE	グルジア	MC	モナコ	SZ	スワジランド
BB	バルバドス	GH	ガーナ	MD	モルドヴァ共和国	TD	チャード
BE	ベルギー	GM	ガンビア	MG	マダガスカル	TG	トーゴ
BF	ブルキナ・ファソ	GN	ギニア	MK	マケドニア旧ユーゴスラヴィア共和国	TJ	タジキスタン
BG	ブルガリア	GR	ギリシャ	ML	マリ	TM	トルクメニスタン
BJ	ベナン	HU	ハンガリー	MN	モンゴル	TR	トルコ
BR	ブラジル	ID	インドネシア	MR	モーリタニア	TT	トリニダード・トバゴ
BY	ベラルーシ	IE	アイルランド	MW	マラウイ	UA	ウクライナ
CA	カナダ	IL	イスラエル	MX	メキシコ	UG	ウガンダ
CF	中央アフリカ共和国	IS	アイスランド	NE	ニジェール	UZ	ウズベキスタン
CG	コンゴ	IT	イタリア	NL	オランダ	VN	ヴェトナム
CH	スイス	JP	日本	NO	ノルウェー	YU	ユーゴスラビア
CI	コート・ジボアール	KE	ケニア	NZ	ニュージーランド	ZW	ジンバブエ
CM	カメルーン	KG	キルギスタン	PL	ポーランド		
CN	中国	KP	朝鮮民主主義人民共和国	PT	ポルトガル		
CU	キューバ	KZ	カザフスタン	RO	ルーマニア		
CZ	チェコ共和国	LC	セントルシア	RU	ロシア連邦		
DE	ドイツ	LI	リヒテンシュタイン	SD	スーダン		
DK	デンマーク	LK	スリランカ	SE	スウェーデン		
EE	エストニア						

明 細 書

改質装置

技術分野

本発明はメタノール等のアルコール類、メタン、ブタン等の炭化水素類、ナフサ、LNG等の化石燃料等を改質原料としてこれを水蒸気改質し、水素を主成分とする改質ガスを製造するのに使用される改質装置に関するものである。より詳しくは、水蒸気改質後の改質ガスに含まれる一酸化炭素の濃度を数10ppm程度のレベルにまで低減できる改質装置に関するものである。

背景技術

従来から、改質原料を水蒸気改質して水素を主成分とする改質ガスを生成させる改質装置が知られている。上記改質ガスの利用用途の一つとして、燃料電池の発電燃料が挙げられるが、この場合、改質ガス中に含まれる一酸化炭素(CO)は燃料電池の電極の被毒物質となるため100ppm以下のレベルにまで除去されることが望まれる。そのために、特開平5-251104号に開示されているように、改質原料を水蒸気改質する工程の後に、ここで得られた改質ガスを水性シフト反応によりCO濃度を低減させる工程と、COを選択的に酸化してさらに低減させる工程を設けることにより、COの除去が行われている。しかしながら、従来では、上記3つの反応工程を別々の装置により行っていたために、改質システム全体としては大型化するものであった。また、各反応工程毎に反応熱を供給するための熱源がそれぞれ必要となるために、熱的な損失も大きい。したがって、従来の改質装置にあっては熱損失を抑えるとともに小型化が望まれるもの

であった。

これに対し、小型化を目的として改良された改質装置の従来例が特開平 7-126001 号に開示されている。この改質装置について説明すると、該改質装置は、燃料を燃焼させる燃焼部の上に、改質反応部とシフト反応部と CO 酸化部がガス流れ方向に沿って直列的に順次配列された平板状の改質処理層と、燃焼部からの燃焼ガスが通る平板状の燃焼ガス流路層とが交互に配置されて立ち上る構造を有している。そして、この改質装置では、上記燃焼ガス流路層から上記 3 つの反応部が熱供給されることから、燃焼部の熱を上記 3 つの反応部で有効に利用するものであり、また、上記 3 つの反応部を合わせ持つことから小型化にも有効なものである。

しかしながら、上記従来例に係る改質装置は、各反応部の適切な温度制御ができないという欠点があった。すなわち、上記 3 つの反応部はいずれも触媒反応であり、これら各反応部で行われる反応にはそれぞれ要求される反応温度の範囲があることが知られている。例えば水蒸気改質反応の反応温度範囲は、改質原料の種類により異なるが、ブタン等の炭化水素系原料のときは概ね 400～1000℃、好ましくは 600～900℃であり、メタノール原料のときは概ね 250～400℃である。一方、水性シフト反応や CO 選択酸化反応の反応温度範囲は、改質原料の種類による違いはさほどなく、水性シフト反応では概ね 200～350℃、好ましくは 220～300℃であり、CO 選択酸化反応では概ね 100～250℃、好ましくは 120～180℃である。総じて、改質反応部＞シフト反応部＞CO 酸化部というように反応温度域は低くなる。したがって、各反応部はそれぞれ上記反応温度範囲に収まるように温度制御されることが必要となる。

しかしながら、上記従来例に係る改質装置では、上記改質反応部とシフト反応部が独立したセクションではなく、同一セクション内で連続してお

り、改質処理されるガスが温度低下するのに伴って反応形態が水蒸気改質反応から水性シフト反応へと移行することにより機能的に区別されるものとなっている。そのため、この改質装置は改質温度とシフト反応温度との差が少ないメタノールの水蒸気改質は効率よく行うことができても炭化水素の水蒸気改質では上記改質反応部からシフト反応部への移行部分で、要求される反応温度範囲から外れ、水蒸気改質反応の反応温度域が高いブタン等の炭化水素系原料では特に問題となる。また、上記改質処理層と燃焼ガス流路層とが交互に配置された積層構造となっていることから、同一の反応部であっても積層位置により温度のばらつきを生じ、特に外表面に近い位置では中心位置に比べて外気で冷やされるため温度差が大きくなるものであった。この温度ばらつきは、特に反応温度範囲の狭いCO酸化部にて問題となる。このように、各反応部において部分的に反応温度範囲から外れる部分があると、得られる改質ガスにおいて水素含有量の低下やCO濃度の低減レベルが不十分となるなどの懸念がある。

発明の開示

本発明は、上記の如き従来例の課題を解決するものであって、その目的とするところは、改質反応部とシフト反応部とCO酸化部を一体に備えることで小型化が可能であり、熱源の熱を有効利用でき、さらに各反応部の温度制御が良好に行える改質装置を提供することにある。

本発明に係る改質装置は、燃料ガスの燃焼により発熱する熱源を含み、この熱源から直接反応熱を得て改質原料を水蒸気改質し水素を主成分とする改質ガスを生成させる原料改質部と、この原料改質部で生成した改質ガス中に含まれるCOを水性シフト反応により低減させるシフト反応部と、このシフト反応部にて処理した後の改質ガス中に含まれるCOを酸化して

さらに低減させるCO酸化部と、をそれぞれ独立したセクションとして一体に備えている。そして、上記原料改質部とシフト反応部とCO酸化部は、上記シフト反応部及びCO酸化部が上記原料改質部の熱源からの伝熱により間接加熱されるように配置されている。

この改質装置では、上記3つの反応部、即ち原料改質部とシフト反応部とCO酸化部を一体に備えていることから、この装置単体でCO除去した改質ガスを得ることができる。従って、別途にCO除去工程を設ける必要がなく、システム全体として小型化が可能である。また、これら各反応部はそれぞれ独立したセクションであって、しかも上記原料改質部においては最も高温域が要求される水蒸気改質反応は熱源からの直接加熱下で行われる一方、これよりも低温域が要求されるシフト反応部及びCO酸化部は上記熱源からの伝熱により間接加熱されるように配置されているので、各反応温度域に応じた温度制御をすることができる。

本発明においては、上記原料改質部とシフト反応部とCO酸化部は、同心状に配置され、少なくとも上記CO酸化部が外周側に配置されると好ましいものである。すなわち、上記原料改質部とシフト反応部とCO酸化部の配置関係を同心状とすることにより、上記シフト反応部及びCO酸化部において、上記熱源からの伝熱量や外部への放熱量に同一反応部内で部分的な偏りを生じにくくなる。従って、上記シフト反応部及びCO酸化部は、それぞれ部分的な温度のばらつきが小さくなり、要求される反応温度域内に収まるように温度制御しやすくなる。そして、3つの反応部のうち最も低温域に温度制御されることが要求される上記CO酸化部を、少なくとも外周側に配置することで外部に放熱しやすくなり、その結果、低温域に温度制御しやすくなる。また、同心配置とすることで、装置全体としての小型化が行いやすくなる。

本発明において、上記原料改質部が、上記熱源として略筒状の燃焼室と、改質原料を水蒸気改質して水素を主成分とする改質ガスを生成させる改質反応部とを備えて構成されるものとしたとき、上記改質反応部は上記燃焼室に対し直接加熱されるように同心状に配置され、一方、上記シフト反応部と上記CO酸化部は上記燃焼室に対し間接加熱されるように同心状に配置されているとよい。ここで、上記燃焼室の略筒状形状とは、円筒に限らず、角筒も含むものである。また、上記燃焼室にて燃料を燃焼させる燃焼手段としては、特に限定されないが、例えばバーナーや燃焼触媒を用いる手法が挙げられる。

上記燃焼室と改質反応部との位置関係については、2つの態様がある。一つは上記改質反応部が上記燃焼室内に導入されて配置される場合（図23～27）であり、もう一つは上記改質反応部が上記燃焼室の外周に接して周設される場合（図1～22）である。これら2つの場合の違いは、前者の場合、上記改質反応部は周りから加熱されるのみで表面からの放熱がないのに対し、後者の場合、上記改質反応部の外周からの放熱がある点である。

上記燃焼室の中心には不燃性のコアを設ける（図19、11、14～17、21、22、24～26）ことが好ましい。すなわち上記コアを設けることにより、上記燃焼室内の燃焼ガスの流路は狭められ、その結果、燃焼ガスの流速が大きくなって上記改質反応部との熱交換効率が向上するからである。上記コアとしては、上記燃焼室の温度上昇を妨げないようにする観点から熱容量の小さいものが好ましく、例えば中空体が例示される。

また、本発明においては、上記シフト反応部及びCO酸化部を間接加熱する手法として、（1）上記燃焼室の外周から中間体を介して伝わる固体伝熱や輻射熱を利用する手法（図1～7、27）と、（2）上記燃焼室か

らでる燃焼排ガスの熱を利用する手法（図8～27）と、が挙げられる。

上記（1）の手法により上記シフト反応部及びCO酸化部を間接加熱する改質装置の一例として、上記燃焼室の外周に接して周設された上記改質反応部の外周に上記シフト反応部及びCO酸化部が周設されたものが挙げられる。

この改質装置では、上記改質反応部が上記中間体としての役割を果たすもので、上記燃焼室からの熱が上記改質反応部を介して減じられた後、上記シフト反応部及びCO酸化部に伝わる。特に上記改質反応部で行われる水蒸気改質反応は吸熱反応であることから、上記燃焼室からの熱は上記改質反応部にて消費されて減じられた後、上記シフト反応部及びCO酸化部に伝わることになる。また、この構成においては、上記燃焼室を中心としてその周囲に上記改質反応部、シフト反応部、CO酸化部が配置されることから、高さ方向の小型化に有利である。

また、上記改質反応部と上記シフト反応部及びCO酸化部との間には、伝熱調節機能を有する隔壁を設けることが好ましい。ここで、伝熱調節機能を有する隔壁とは、上記改質反応部の余熱が必要以上に高温のまま、その外側に位置する上記シフト反応部及びCO酸化部に直接伝わらないように、ある程度伝熱量を減じてシフト反応部及びCO酸化部において必要とされる温度域にまで伝熱温度を調節する機能を有する隔壁のことである。上記隔壁としては、例えば断熱材や空気層などが挙げられ、その材質や厚みを適宜調整することにより最も適した伝熱調節効果が得られるものである。この改質装置では、上記伝熱調節機能を有する隔壁により上記改質反応部からの伝熱量を調節できるので、シフト反応部及びCO酸化部の温度制御が行いやすいものとなる。

また、上記改質反応部と上記シフト反応部とを接続する流路は上記シフ

ト反応部及び上記CO酸化部の外側に迂回されていてもよい。上記改質反応部から出た直後の改質ガスは通常、上記シフト反応部の反応温度域よりも高温となるが、上記改質反応部と上記シフト反応部とを接続する流路を外側に迂回させることで放熱させることができ、適当な温度域にまで調節することができる。

また、上記改質反応部の温度分布に対応させて、該改質反応部の高温側に上記シフト反応部を配置し、低温側に上記CO酸化部を配置することが好ましい（図2参照）。

本発明において、上記（2）の手法により上記シフト反応部及びCO酸化部を間接加熱するようにした改質装置の一例として、上記燃焼室から出る燃焼排ガスが直接流れる排気空間を上記燃焼室の同軸上方に隣接して備え、この排気空間の周囲に上記シフト反応部が周設され、このシフト反応部の周囲に上記CO酸化部が周設された構成のものが挙げられる（図8～26参照）。

この改質装置では、上記排気空間は燃焼排ガスにより加熱され、上記シフト反応部には上記排気空間の周囲から伝熱され、さらにこのシフト反応部から上記CO酸化部に伝熱される。このとき、上記燃焼排ガスの温度は上記燃焼室の温度よりも低くなることから、上記シフト反応部の加熱温度は上記改質反応部よりも低温に温度制御され、さらに外側に位置する上記CO酸化部の加熱温度は上記シフト反応部よりも低温に温度制御される。従って、各反応部をそれぞれの反応温度域に合わせて温度制御することができるものである。

この場合、上記燃焼室と上記排気空間との間に外気を取り込むための空気取込部を設ける（図12）ことが好ましい。すなわち、上記燃焼室から出た直後の燃焼排ガスは上記燃焼室に近い程度に高温であるため、上記空

気取込口から外気を取り込んで燃焼排ガスの温度を適宜冷やし、温度調節してから上記排気空間に送ることで、上記シフト反応部の加熱温度を調節できるからである。

またこの場合、上記排気空間を加熱する補助加熱手段（図16、17）を設けることが好ましい。上記補助加熱手段は、上記シフト反応部の加熱温度が低いときに、上記排気空間を加熱するのに使用でき、また、改質ガスの生成処理を行う初期段階において、上記シフト反応部を予め予熱するのに使用できる。

またこの場合、上記排気空間内の燃焼排ガスを外部に排出する排気口に開閉手段が設けられ、一方、上記シフト反応部と上記CO酸化部の間に上記排気空間と分岐して連通する第1のダクトが介設され、上記CO酸化部の周囲に上記第1のダクトと連通する第2のダクトが周設された構成となってもよい（図21）。この改質装置では、上記開閉手段にて上記排気口を閉じることにより、上記排気空間内の燃焼排ガスは上記第1のダクトへと流れ、さらに第2のダクトへと流れるもので、このとき上記シフト反応部とCO酸化部は、第1のダクト及び第2のダクトを流れる燃焼排ガスによっても加熱されることになる。一方、上記排気口を開けると、上記排気空間の燃焼排ガスは該排気口から外部に排出され、第1のダクト及び第2のダクトにはほとんど流れなくなる。従って、上記開閉手段により上記排気口の開閉を行うことで、上記シフト反応部及びCO酸化部の温度調節が自在に行えるものである。

上記第2のダクトには、外気を取り込むための空気取込部を設けることが好ましい（図22）。この空気取込口を設けることにより、上記開閉手段により排気口を閉じた場合に、上記第2のダクト内に外気を取り込んでここを流れる燃焼排ガスの温度だけを冷やすことができるため、上記CO

酸化部のより良好な温度制御が行えるようになる。

また、上記排気空間の中心には不燃性のコアを設けることが好ましい（図10、11、14、15）。この場合、上述した上記燃焼室内のコアの場合と同様の効果が、上記排気空間でも得られるものである。

本発明に係る改質装置では、上記改質反応部、シフト反応部、CO酸化部のうちの少なくともいずれかの表面に、該表面を構成する材料よりも熱伝導率が高い伝熱材を設けることが好ましい（図15）。即ち、上記各反応部はガス流れ方向に沿って温度差を生じる傾向があり、例えば上記改質反応部では吸熱反応であることから風下側が温度低下し、上記シフト反応部及びCO酸化部では発熱反応であることから風下側が温度上昇する傾向にある。この温度差を上記反応部の表面に設けた上記伝熱材が均一化する役割を果たすのである。

また、本発明に係る改質装置では、上記CO酸化部の外表面に放熱フィンを設けることもできる（図19、20）。上記放熱フィンが設けられていると、上記CO酸化部に上記燃焼室から間接的に供給される伝熱量が過剰となる場合、該放熱フィンから放熱して該CO酸化部の温度を反応温度域に収まるように温度制御することができる。

本発明において、上記（2）の手法により上記シフト反応部及びCO酸化部を間接加熱するようにした改質装置の他の例として、上記燃焼室から出る燃焼排ガスが直接流れるメイン排気空間と、このメイン排気空間内の燃焼排ガスを外部に直接排出するメイン排気口と、このメイン排気口を開閉する開閉手段を備え、一方、このメイン排気空間と分岐して連通し該メイン排気空間の周囲に周設された第1のダクトと、この第1のダクトと連通しその周囲に周設された第2のダクトとを備えており、上記第1のダクト内には上記シフト反応部が配置され、上記第2のダクト内には上記CO

酸化部が配置された構成のものが挙げられる（図 23～26）。

この改質装置では、上記開閉手段により上記メイン排気口を閉じると、上記燃焼室からの燃焼排ガスは上記第 1 のダクトに流れ、さらに第 2 のダクトに流れ、この燃焼排ガスにより、上記第 1 のダクト内の上記シフト反応部、及び上記第 2 のダクト内の上記 CO 酸化部が加熱される。一方、上記メイン排気口を開けると、上記燃焼室からの燃焼排ガスは主に上記メイン排気空間を通過して上記メイン排気口から排出され、上記第 1 のダクト及び第 2 のダクトにはほとんど流れなくなる。このとき上記シフト反応部及び CO 酸化部は主として上記メイン排気空間から伝わる輻射熱や固体伝熱、それとそれらの内部を流れる改質ガス自身が有する熱とにより加熱されることになり、上記改質反応部に比べて十分低温域に温度制御される。従って、この改質装置においては、改質ガスの生成を行う前の運転初期において、予め上記開閉手段により上記メイン排気口を閉じた状態で上記燃焼室にて燃焼を行うことで、上記改質反応部だけでなく、上記シフト反応部及び CO 酸化部も予熱することができるものであり、定常運転時には、上記メイン排気口を開けた状態とすることで、各反応部の良好な温度制御が行える。

この改質装置において、上記第 1 のダクトに内部の燃焼排ガスを外部に排出するサブ排気口とこのサブ排気口を開閉する開閉手段を設けることもできる（図 21～26）。この場合、上記メイン排気口を開けた状態のときに上記サブ排気口を開けておくと、上記メイン排気空間との分岐部分から上記第 1 のダクトには僅かに燃焼排ガスが流れ上記サブ排気口から排出されるようになる。そして、この第 1 のダクト内を僅かに流れる燃焼排ガスは、上記シフト反応部を上記 CO 酸化部よりも幾分か高い温度域に加熱する働きをする。したがって、各反応部のより良好な温度制御が行えるよ

うになる。

また、上記シフト反応部、CO酸化部の少なくとも1つはコイル状に形成されていると好ましい（図23～26）。この場合、上記シフト反応部及びCO酸化部はコイル状であると燃焼排ガスにより加熱する際に、熱交換効率が良好なものとなる。

また、上記第2のダクトには外気を取り込むための空気供給路を設ける（図23～26）ことが好ましい。この場合、上記第2のダクトに上記空気供給路から外気を取り込んで上記CO酸化部の温度調節をすることができる。

本発明に係る改質装置では、上記原料改質部に改質原料及び水蒸気を供給する原料供給路の少なくとも一部を、上記原料改質部の熱源からの熱により予熱される位置に配置することが好ましい（図3～27）。

すなわち、上記原料供給路から上記原料改質部には最終的には改質原料及び水蒸気の混合気の状態で供給されるものであるが、上記原料供給路が予熱できるようになっていると、上記原料供給路内で水から水蒸気を発生させることが可能となることから、上記原料供給路への供給源からは水蒸気でなくても水の状態で供給することが可能となる。従って、別途に水蒸気発生装置等を設けることを省くことができるものであり、その結果、改質システム全体として小型化が図れる。また、上記原料供給路を予熱することで、予め改質原料及び水蒸気を水蒸気改質反応の反応温度域に近い温度にしておくことができるので、上記原料改質部での初期状態において改質触媒の温度を下げることなく直ちに改質反応を開始できるものとなる。

この場合、上記原料供給路を予熱する手法としては、特に限定されず、例えば上記原料供給路の少なくとも一部が上記3つの反応部うちの少なくともいずれかの表面に接して配置されていてもよく（図3～6、8～24、

26)、上記原料改質部の熱源からの燃焼排ガスと接する位置に配置されていても(図7)、或いは、上記原料改質部の熱源により直接加熱される位置に配置されていてもよい(図25、27)。

また本発明に係る改質装置においては、上記原料改質部の熱源が触媒燃焼により発熱するものである場合、該熱源の燃焼触媒を予熱するための予熱手段を設けることが好ましい(図18)。上記熱源が触媒燃焼による場合、燃焼触媒の温度がある程度まで上がらないと燃焼反応が起こらないが、上記予熱手段により予め燃焼触媒を予熱しておくことで燃焼開始初期に直ちに燃焼開始できるようになる。

本発明に係る改質装置は、水蒸気改質反応の反応温度範囲が高温域となる改質原料の場合、特に有効である。例えば、改質原料としてブタンを用いる場合、上記改質反応部は400～1000℃に、上記シフト反応部は200～350℃に、上記CO酸化部は100～250℃に温度制御される必要がある。このように上記改質反応部の反応温度域が高温域になると、上記シフト反応部及びCO酸化部のそれとの温度ギャップが大きくなってその温度制御が難しくなる。しかしながら本発明に係る改質装置は、上述したように、上記3つの反応部がそれぞれ独立したセクションとなっていて、上記改質反応部は熱源から直接加熱することから高温域で温度制御しやすく、一方、上記シフト反応部及びCO酸化部は熱源からの伝熱により間接加熱することから低温域でも温度制御しやすいものとなるからである。

図面の簡単な説明

図1は本発明の実施例1に係る改質装置を模式的に示す断面斜視図である。

図2は本発明の実施例2に係る改質装置を模式的に示す要部の断面図で

ある。

図 3 は本発明の実施例 3 に係る改質装置を模式的に示す要部の断面図である。

図 4 は本発明の実施例 4 に係る改質装置を模式的に示す要部の断面図である。

図 5 は本発明の実施例 5 に係る改質装置を模式的に示す断面図である。

図 6 は本発明の実施例 6 に係る改質装置を模式的に示す断面図である。

図 7 は本発明の実施例 7 に係る改質装置を模式的に示す要部の断面図である。

図 8 は本発明の実施例 8 に係る改質装置を模式的に示す断面図である。

図 9 は本発明の実施例 9 に係る改質装置を模式的に示す断面図である。

図 10 は本発明の実施例 10 に係る改質装置を模式的に示す断面図である。

図 11 は本発明の実施例 11 に係る改質装置を模式的に示す断面図である。

図 12 は本発明の実施例 12 に係る改質装置を模式的に示す断面図である。

図 13 は同実施例に係る改質装置の斜視図である。

図 14 は本発明の実施例 13 に係る改質装置を模式的に示す断面図である。

図 15 は本発明の実施例 14 に係る改質装置を模式的に示す断面図である。

図 16 は本発明の実施例 15 に係る改質装置を模式的に示す断面図である。

図 17 は本発明の実施例 16 に係る改質装置を模式的に示す断面図であ

る。

図 18 は本発明の実施例 17 に係る改質装置を模式的に示す断面図である。

図 19 は本発明の実施例 18 に係る改質装置を模式的に示す断面図である。

図 20 (A) (B) はそれぞれ同実施例に係る改質装置の変形例を示す要部の断面図である。

図 21 は本発明の実施例 19 に係る改質装置を模式的に示す断面図である。

図 22 は本発明の実施例 20 に係る改質装置を模式的に示す断面図である。

図 23 は本発明の実施例 21 に係る改質装置を模式的に示す断面図であって、(A) は始動時の状態を示し、(B) は定常運転の状態を示している。

図 24 は本発明の実施例 22 に係る改質装置を模式的に示す断面図である。

図 25 は本発明の実施例 23 に係る改質装置を模式的に示す断面図である。

図 26 は本発明の実施例 24 に係る改質装置を模式的に示す断面図である。

図 27 は本発明の実施例 25 に係る改質装置を模式的に示す断面図であって、(A) は始動時の状態を示し、(B) は定常運転の状態を示している。

発明を実施するための最良の形態

以下に、本発明に係る改質装置の実施形態について説明する。ここでは説明の便宜上、改質装置の上下方向を図面の紙面における上下方向と一致

させて、各構成を説明する。

実施例 1

まず、本発明の実施例 1 に係る改質装置について説明する。ここで、実施例 1 ～ 7 のグループには、主要部分に同様の構成を有する改質装置が示されており、実施例 1 はこれらの基本形となるものである。

実施例 1 に係る改質装置は、図 1 に示す如く、熱源として略筒状の燃焼室 1 を備え、その周囲には改質原料を水蒸気改質して水素を主成分とする改質ガスを生成させる改質反応部 2 が隣設されている。この改質反応部 2 の周囲には、この改質反応部 2 で生成した改質ガス中に含まれる CO を水性シフト反応により低減させるシフト反応部 3 と、このシフト反応部 3 にて処理した後の改質ガス中に含まれる CO を酸化してさらに低減させる CO 酸化部 4 が配置されている。上記改質反応部 2、シフト反応部 3、CO 酸化部 4 は、それぞれ独立のセクションとして同心配置となっている。

上記燃焼室 1 は、略円筒形に形成されていて該改質装置の中心部に配置されている。燃焼室 1 は軸方向を上下として上方にて開口し、下方には燃焼手段 9 としてバーナー 9 a を備えている。なお、燃焼室 1 は、円筒形に限らず角筒状であってもよく、また燃焼手段 9 としては他に触媒燃焼等の手段を用いることもできる。

上記改質反応部 2 は、燃焼室 1 の外周に沿って環状の層をなすガス流路内に改質触媒を充填し形成されたもので、燃焼室 1 から直接加熱されるようになっている。また、改質反応部 2 には改質原料及び水蒸気を供給するための原料供給路 6 が設けられている。実施例 1 においては、原料供給路 6 が改質反応部 2 の下端に接続されている。

上記改質触媒は、改質原料と水蒸気の混合気を高温下で接触させることで水素を主成分とする改質ガスを生成させる、いわゆる水蒸気改質反応を

起こすもので、例えば、Ni, Rh, Ru等の金属をアルミナやジルコニアなどからなる担体に担持させたものを用いることができる。改質反応部2では、改質触媒の粒子間の隙間を改質原料及び水蒸気の混合気を通り抜けることができるようになっており、このとき上記混合気は改質触媒に接触することにより水蒸気改質反応が行われ、水素を主成分とする改質ガスが生成する。この改質ガスには水素の他、二酸化炭素や一酸化炭素、メタン等が混合している。この水蒸気改質反応は吸熱反応であって、燃焼室1の熱により直接加熱されて反応熱が供給されるものである。因みに、この水蒸気改質反応は改質原料として炭化水素系ガスを用いた場合、一般に反応温度を約500℃以上とすると良好な反応が行えるものである。上記改質原料としては、気体のメタン、プロパン、ブタン等の炭化水素系のガスや、常温で液体のアルコール類やガソリン、灯油、ナフサ等といったものを用いることができる。因みに、原料ガスとしてブタンを用いた場合、上記水蒸気改質反応により、水素が約70%、二酸化炭素が約15%、一酸化炭素が約10%、その他メタン等が数%の濃度となって混合した改質ガスが得られる。この改質反応部2の加熱温度は、燃焼室1のバーナー9aの炎の大きさ等を適宜調節することで制御できるものである。

シフト反応部3及びCO酸化部4は、隔壁8を介して改質反応部2の外周に沿って設けられている。シフト反応部3は改質反応部2と連通し且つ改質反応部2の外周に沿って環状の層をなすガス流路のうちの風上側にシフト触媒を充填し形成されたもので、一方、CO酸化部4は同上ガス流路のうちの風下側に上記シフト反応部3とは間隔を隔ててCO酸化触媒を充填し形成されたものである。シフト反応部3とCO酸化部4を接続する接続部分には空気を取り込むための空気供給路5が設けられている。実施例1においては、シフト反応部3は改質反応部2の上方側外周に配置されて

それらの上端同士が連通しており、一方、CO酸化部4は改質反応部2の下方側外周に配置されて上端がシフト反応部3の下端と接続されている。CO酸化部4の下端にはCO除去された改質ガスが送り出される改質ガス送出路7が設けられている。

上記シフト触媒は、改質反応部2にて生成した改質ガス中に含まれるCOを水性シフト反応により低減させるものであって、例えば、Cu、Zn、Fe、Cr等をアルミナやジルコニアなどからなる担体に担持させたものを用いることができる。シフト反応部3では、改質反応部2にて生成した改質ガスがシフト触媒に接触することにより、該改質ガス中に含まれる一酸化炭素と水蒸気とが反応して水素と二酸化炭素となるシフト反応が行われ、これにより改質ガス中の一酸化炭素の大部分は除去され、濃度で1%程度にまで減少される。ここで、上記シフト反応は発熱反応であって、改質反応部2での水蒸気改質反応よりも低い温度で反応が行われるものである。因みに、このシフト反応の原料ガスとして炭化水素系ガスを用いた場合、反応温度は約200～350℃、好ましくは220～300℃の反応温度で行われる。

一方、CO酸化触媒は、シフト反応部3で処理後の改質ガスに残存するCOを選択的に酸化することにより低減させるものであって、例えば、Pt、Ru等をアルミナやジルコニアなどからなる担体に担持させたものを用いることができる。CO酸化部4では、シフト反応部3にてCOが減じられた改質ガスが、空気供給路5から取り込まれた空気（酸素）と混合された後に上記CO酸化触媒と接触して、COが選択的に酸化され二酸化炭素となって除去される。ここでは、改質ガス中のCO濃度はさらに減少され、100ppm以下程度まで減少される。ここで、上記CO酸化触媒による一酸化炭素の酸化反応は発熱反応であって、上記シフト反応よりも低

い温度域で反応が行われるものであり、因みに、その反応温度は約100～250℃、好ましくは120～180℃の範囲となるものである。

改質反応部2とシフト反応部3及びCO酸化部4との間に設けられた隔壁8は伝熱調節機能を有しており、すなわち、高温となる改質反応部2の余熱が必要以上に高温のまま、その外側に位置するシフト反応部3及びCO酸化部4に直接伝わらないように、ある程度伝熱を遮断してシフト反応部3及びCO酸化部4での反応温度域まで改質反応部2からの伝熱温度を調節する役割を果たすものである。この伝熱調節機能を有する隔壁5としては、例えば、公知の断熱材や中空層などが挙げられ、その材質や厚みを適宜調整することにより最も適した伝熱調節効果が得られるようにできるものである。

該改質装置では、燃焼室1を中心として外側に向かって改質反応部2と、シフト反応部3及びCO酸化部4を同心状に一体に備えているので、CO除去した改質ガスを得る改質システム全体として小型化が可能となるものである。また、燃焼室1からの熱は、高温環境下での吸熱反応となる水蒸気改質反応が行われる改質反応部2により消費され、その余熱が外側のシフト反応部3及びCO酸化部4に間接的に伝わるものであり、このように、燃焼部1からの熱は、改質反応部2、シフト反応部3、及びCO酸化部4の全てで有効利用されることから、熱損失を小さく抑えることができるものである。特に、改質反応部2、シフト反応部3及びCO酸化部4は同心配置であることから、熱源である燃焼室1に対して部分的に偏りのない良好な配置バランスとなり、同じ反応部内での温度ばらつきは小さいものとなる。さらに、改質反応部2からの伝熱は、隔壁5により適度な温度となるように伝熱温度が調節された後、改質反応部2よりも低温で反応が行われる外側のシフト反応部3及びCO酸化部4に伝わるので、シフト反応部

3 及び CO 酸化部 4 においては適切な反応温度で反応が行える。

実施例 2

次に実施例 2 に係る改質装置について説明する。実施例 2 に係る改質装置は、図 2 に示す如く、改質反応部 2 とシフト反応部 3 とが、シフト反応部 3 及び CO 酸化部 4 の外側に迂回する迂回路 10 により接続されている点で、実施例 1 とは異なっている。実施例 2 においては、シフト反応部 3 が改質反応部 2 の下方側外周に配置され、CO 酸化部 4 が改質反応部 2 の上方側外周に配置されており、上記迂回路 10 は改質反応部 2 の上端とシフト反応部 3 の下端とを接続し、改質ガス送出路 7 は CO 酸化部 4 の上端に設けられている。

この実施例 2 に係る改質装置では、改質反応部 2 からでた高温の改質ガスを、迂回路 10 で放熱してシフト反応部 3 での反応温度域としてから、シフト反応部 3 に送ることができるものであり、これにより、シフト反応部 3 での良好な反応が行えるものである。

また、シフト反応部 3 が改質反応部 2 の下方側外周に位置し、CO 酸化部 4 が改質反応部 2 の上方側外周に位置していることから、改質反応部 2 の温度分布に対応してシフト反応部 3 及び CO 酸化部 4 が位置したものとなっている。すなわち、改質反応部 2 においては、その下方側は燃焼室 1 のバーナー 9 に近い位置であることから高温側となり、且つ上方側はバーナー 9 から遠いことから低温側となるものである。ここで、前述したように、シフト反応部 3 の反応温度域は CO 酸化部 4 のそれよりも高い温度域にあることから、この場合、シフト反応部 3 及び CO 酸化部 4 を良好な温度に制御しやすくなるものである。

実施例 3

次に実施例 3 に係る改質装置について説明する。実施例 3 に係る改質装

置は、図3に示す如く、改質反応部2とシフト反応部3及びCO酸化部4との間、すなわち隔壁8内に原料供給路6が上方から下方に向かって介在している点で実施例1とは異なっている。

実施例3に係る改質装置では、上記原料供給路6を通る改質原料及び水蒸気の混合気は、改質反応部2により予熱されてから改質反応部2に供給される。従って、改質原料及び水蒸気の混合気は改質反応部2に入ると速やかに反応温度域まで加熱され、改質反応部2での温度制御が行いやすくなる。また、原料供給路6には改質原料と共に水を給入することにより、該原料供給路6内で水蒸気を発生させることができることから、該改質装置とは別に水蒸気発生装置を設ける必要が無くなるものである。

実施例4

次に実施例4に係る改質装置について説明する。実施例4に係る改質装置は、図4に示す如く、実施例3において、改質反応部2、シフト反応部3、CO酸化部4、及び原料供給路の配置を上下反対とした構成となっている。すなわち、シフト反応部3が改質反応部2の下方側外周に配置され、CO酸化部4が改質反応部2の上方側外周に配置されており、原料供給路6が隔壁8内に下方から上方に向かって介在し改質反応部2の上端に接続されている。

該改質装置では、実施例3と同様に改質反応部2の熱により原料供給路6を予熱することができるものであり、また、実施例2と同様に、改質反応部2の温度分布に対応してシフト反応部3及びCO酸化部4が位置したものである。従って、該改質装置では各反応部のより良好な温度制御が行える。

実施例5

次に実施例5に係る改質装置について説明する。実施例5に係る改質装

置は、図5に示す如く、実施例3において隔壁8内に介在する原料供給路6を改質反応部2の周囲にコイル状に巻き付けた構成となっている。この場合、原料供給路6の予熱を十分に行えるものであり、また、隔壁8と同様に伝熱調節する役割を果たすもので、すなわち、内部を流れる改質原料及び水蒸気の混合気が改質反応部2からの過剰な伝熱を吸収し、シフト反応部3及びCO酸化部4に伝わる伝熱温度が調節される。

実施例6

次に実施例6に係る改質装置について説明する。実施例6に係る改質装置は、図6に示す如く、実施例1において、原料供給路6をシフト反応部3及びCO酸化部4の外周にコイル状に巻き付けた構成となっている。この場合、シフト反応部3及びCO酸化部4の熱により原料供給路6を予熱することができるものであって、シフト反応部3及びCO酸化部4から外部に放出される廃熱を原料供給路6の予熱に利用できることから、熱源の熱を有効利用し、熱損失が小さいものとなる。

実施例7

次に実施例7に係る改質装置について説明する。実施例7に係る改質装置は、図7に示す如く、実施例1において、改質反応部2、シフト反応部3、CO酸化部4の配置を上下反対とし、原料供給路6の一部をコイル状にして燃焼室1内の上端部近傍に導入するとともに改質反応部2の上端部に接続した構成となっている。この場合、燃焼室1の燃焼排ガスにより原料供給路6を予熱することができるものであって、燃焼室1から燃焼排ガスとともに排出される廃熱を原料供給路6の予熱に利用できることから、熱源の熱を有効利用し、熱損失が小さいものとなる。

実施例8

次に実施例8に係る改質装置について説明する。ここで、実施例8～2

0のグループには、主要部分に同様の構成を有する改質装置が示されており、実施例8はこれらの基本形となるものである。

実施例8に係る改質装置は、図8に示す如く、中心部に円筒状の燃焼室1が軸方向を上下にして配置され、その周囲に接して改質反応部2が周設されている。燃焼室1の上方には該燃焼室1からの燃焼排ガスが上方へと流れる排気空間14が該燃焼室1と同軸上に隣接して設けられている。この排気空間14の周囲にはシフト反応部3が接して周設され、シフト反応部3の周囲には空隙層15を介してCO酸化部4が周設されている。

改質反応部2の下端には原料供給路6が接続されている。この原料供給路6は改質原料のみが供給される原料用パイプ6aと、水蒸気(水)が供給される水蒸気パイプ6bとが途中で合流して構成されている。上記水蒸気パイプ6bは、その一部が改質反応部2の外周に接して周設されており、改質反応部2の熱により予熱できるようになっている。

また、改質反応部2の上端とシフト反応部3の下端とは接続管12により接続されている。シフト反応部3の上端とCO酸化部4の上端とは接続管13により接続されている。この接続管13にはCO酸化部4にて必要となる空気を取り込むための空気供給路5が設けられている。CO酸化部4の下端には改質ガス送出路7が設けられている。

燃焼室1は内部に燃焼手段9として燃焼触媒9bが充填されている。この燃焼触媒9bとしては、Pt、Ru、Pd、Rh等を担体に担持させたもの等が使用できる。また、燃焼室1の下端には燃料ガスと燃焼用の空気を供給するための燃料供給路11が接続されている。この燃料供給路11は燃焼室1の入口に接する位置にホール11aを備えており、燃焼室1内に均一に燃料ガスを送り込めるようになっている。なお、燃焼室1においては、燃焼手段9としてバーナーを使用することもできるものである。

該改質装置の動作について説明する。燃料供給路 11 から燃料ガスと空気が燃焼室 1 に供給され、燃焼触媒 9b と接触して燃焼し発熱する。この燃焼室 1 で燃焼後の排ガスは排気空間 14 を通って外部に排出される。一方、原料供給路 6 からは改質原料と水蒸気の混合気が改質反応部 2 に供給される。このとき、水蒸気パイプ 6b には水の状態で供給されるが、この水は途中で改質反応部 2 の熱により予熱され水蒸気となって改質原料と混合される。改質原料は改質反応部 2 にて CO を含む改質ガスとなり、さらにシフト反応部 3、CO 酸化部 4 と順次通過して CO が除去された改質ガスとなり、改質ガス送出路 7 から送り出される。このとき、改質反応部 2 は燃焼室 1 から直接加熱されて最も高温に温度制御され、シフト反応部 3 は燃焼排ガスが流れる排気空間 14 から加熱されて改質反応部 2 よりも低温域に温度制御され、CO 酸化部 4 はシフト反応部 3 からの伝熱により加熱されシフト反応部より低温域に温度制御される。このように改質反応部 2 を直接加熱し、シフト反応部 3 及び CO 酸化部 4 を間接加熱することにより良好な温度制御が可能なものであり、またこれら反応部は同心配置となっていることから、温度ばらつきが少なくてすむ。なお、CO 酸化部 4 には、外的に設けられるファンなどにより冷却風をあてるようにすることで、より一層、温度制御が行いやすくなる。

実施例 9

次に実施例 9 に係る改質装置について説明する。この改質装置は、図 9 に示す如く、実施例 8 において、燃焼室 1 内の中心部に不燃性のコア 16 が設けられた構成となっている。このコア 16 は中空となっており、熱容量が小さいものとなっている。このコア 16 を設けたことにより、燃焼室 1 内の燃焼ガスの流路は狭められ、その結果、燃焼ガスの流速が大きくなって改質反応部 2 との熱交換効率が向上する。また、改質反応部 2 が加熱さ

れるのは主に燃焼室 1 の内周付近を流れる燃焼ガスによるものであって、燃焼室 1 の中心部を流れる燃焼ガスは改質反応部 2 の加熱にあまり寄与することなく燃焼室 1 から排出される蓋然性が高いことから、このコア 16 が燃焼室 1 の中心部を占めて燃焼ガスの流れを燃焼室 1 の内周付近にすることは、熱損失を低減させることにもなる。

実施例 10

次に実施例 10 に係る改質装置について説明する。この改質装置は、図 10 に示す如く、実施例 8 において、排気空間 14 内の中心部に不燃性のコア 17 が設けられた構成となっている。このコア 17 は中空となっており、熱容量が小さいものとなっている。このコア 17 の役割は、上記実施例 9 で述べたものと同様であって、排気空間 14 内の燃焼排ガスの流路を狭め、その結果、燃焼ガスの流速を大きくしてシフト反応部 3 との熱交換効率を向上させる働きをする。また、シフト反応部 3 の加熱に対し寄与の少ない排気空間 14 の中心部に燃焼ガスが流れないようにして熱損失を低減させるものである。

実施例 11

次に実施例 11 に係る改質装置について説明する。この改質装置は、図 11 に示す如く、実施例 8 において、燃焼室 1 及び排気空間 14 の中心部にそれぞれコア 16、17 を設けた構成となっている。この改質装置では、実施例 9 と実施例 10 で述べた相乗効果が得られる。

実施例 12

次に実施例 12 に係る改質装置について説明する。この改質装置は、図 12、図 13 に示す如く、実施例 8 において、燃焼室 1 と排気空間 14 との間に外気を取り込むための空気取込部 18 が設けられた構成となっている。詳しく説明すると、この空気取込部 18 は燃焼室 1 と排気空間 14 の

接続部の周囲に環状流路 18 b と、上記接続部に環状に複数形成された開口部 18 a とを有しており、空気取込部 18 から取り込まれた空気は環状流路 18 b から上記接続部の周囲全周にまわり環状に複数形成された各開口部 18 a から均一に燃焼排ガスの流路に取り込まれる。この場合、燃焼室 1 からでた直後の高温の燃焼排ガスを、空気取込口 18 から外気を取り込んで燃焼排ガスの温度を適宜冷やし、温度調節してから排気空間 14 に送ることで、シフト反応部 3 の加熱温度を調節できる。なお、図 13 の斜視図において、11 b は燃料供給路 11 に燃料ガスのみを取り込む燃料パイプ、11 c は燃料供給路 11 に燃焼用の空気を取り込むための空気管である。また、50 は改質反応部 2 に熱電対等の温度検知手段を挿入するための挿入口、51 は CO 酸化部 4 に熱電対等の温度検知手段を挿入するための熱電対挿入口、52 はシフト反応部 3 に熱電対等の温度検知手段を挿入するための熱電対挿入口、53 は改質触媒の充填口である。

実施例 13

次に実施例 13 に係る改質装置について説明する。この改質装置は、図 14 に示す如く、実施例 12 において、燃焼室 1 及び排気空間 14 の中心部にそれぞれコア 16、17 を設けた構成となっている。この場合、実施例 11 と実施例 12 で述べた相乗効果が得られる。

実施例 14

次に実施例 14 に係る改質装置について説明する。この改質装置は、図 15 に示す如く、実施例 11 において、改質反応部 2、シフト反応部 3、CO 酸化部 4 の表面に、該表面を構成する材料よりも熱伝導率が高い伝熱材 19 がそれぞれ設けられた構成となっている。この伝熱材 19 は、各反応部においてガス流れ方向の温度分布を均一化する働きをするものである。即ち、上記各反応部はガス流れ方向に沿って温度差を生じる傾向があり、

例えば改質反応部 2 では吸熱反応であることから風下側が温度低下し、シフト反応部 3 及び CO 酸化部 4 では発熱反応であることから風下側が温度上昇する傾向にある。この温度差を上記反応部の表面に設けた伝熱材 19 が熱伝導により均一化する役割を果たすのである。上記反応部の表面材料は、それ自身が高熱伝導率であればよいが、加熱下で使用されることから耐熱性が要求され、その他、耐食性や耐久性も要求されることから、これらを総合的に勘案して、例えばステンレスなどが使用されるものであり、これに対し、伝熱材 19 としては銅やアルミニウムなどが使用される。これらはステンレスよりも耐熱性や強度で劣るものの、熱伝導率が優れている。

実施例 15

次に実施例 15 に係る改質装置について説明する。この改質装置は、図 16 に示す如く、実施例 12 において、燃焼室 1 内の中心部にコア 16 が設けられ、燃焼室 1 と排気空間 14 の接続部内には排気空間 14 を加熱する補助加熱手段としてバーナー 20 が設けられた構成となっている。図中、21 はバーナー 20 の着火装置である。このバーナー 20 は、シフト反応部 3 の加熱温度が低いときに、排気空間 14 を加熱するのに使用でき、また、改質ガスの生成を行う初期段階において、シフト反応部 3 を予め予熱するのに使用できる。

実施例 16

次に実施例 16 に係る改質装置について説明する。この改質装置は、図 17 に示す如く、実施例 15 において、さらに排気空間 14 内に燃焼触媒 22 の充填部を備え、排気空間 14 の入口に燃焼触媒からなる触媒ネット 23 が設けられた構成となっている。この改質装置では、バーナー 20 を実施例 15 と同様の使用方法ができるほか、バーナー 20 の炎により触媒

ネット 23 や燃焼触媒 22 を初期加熱しておいて、これらを排気空間 14 の補助加熱手段として使用できる。なお、燃焼触媒 22 での燃焼には、バーナー 20 や空気取込口 18 から供給される燃料と燃焼室 1 からの燃焼排ガス中に残存する酸素や空気取込部 18 から取り入れる空気が使われる。

次に実施例 17 に係る改質装置について説明する。この改質装置は、図 18 に示す如く、実施例 8 において、燃焼室 1 内の燃焼触媒 9b を予熱するための予熱手段として、燃焼室 1 の入口に燃焼触媒からなる触媒ネット 25 が設けられ、燃料供給路 6 に着火装置 24 が設けられた構成となっている。燃焼室 1 の発熱源が触媒燃焼による場合、燃焼触媒 9b の温度がある程度まで上がらないと燃焼反応は起こらないが、上記着火装置 24 により燃料ガスに着火して、比較的加熱されやすい触媒ネット 25 により燃焼反応を開始して予め燃焼触媒 9b を予熱しておくことで燃焼開始初期に直ちに燃焼開始できるようになる。

実施例 18

次に実施例 18 に係る改質装置について説明する。この改質装置は、図 19 に示す如く、実施例 8 において、CO 酸化部 4 の外周に冷却フィン 26 が設けられた構成となっている。この場合、各反応部のうち最も低温域の反応温度が要求される CO 酸化部 4 の温度制御を、上記冷却フィン 26 からの放熱により行うことができる。このとき、冷却フィン 26 からの放熱量はフィンの数や長さ、或いは冷却風のあて方等で調節することができる。また、図 20 (A) (B) に示すように、冷却フィン 26 の高さを CO 酸化部 4 のガス流れ方向に沿って変化させることで、CO 酸化部 4 内の温度分布を是正することもできる。

実施例 19

次に実施例 19 に係る改質装置について説明する。この改質装置は、図

21に示す如く、実施例12において、排気空間14内の燃焼排ガスを外部に排出する排気口27に開閉手段として蓋体28が設けられ、一方、シフト反応部3とCO酸化部4の間に排気空間14と分岐して連通する第1のダクト29が介設され、CO酸化部4の周囲に第1のダクト29と連通する第2のダクト30が周設された構成となっている。第1のダクト29は排気空間14の上端部と連通しており、第2のダクト30の下端部が第1のダクト29の下端部と連通している。第2のダクト30の上端には外部に開口し排気できるようになっている。

この改質装置では、蓋体28にて排気口27を閉じることにより、排気空間14内の燃焼排ガスは第1のダクト29へと流れ、さらに第2のダクト30へと流れるもので、このときシフト反応部3とCO酸化部4は、第1のダクト29及び第2のダクト30を流れる燃焼排ガスによっても加熱されることになる。一方、蓋体28を開け排気口27を開放すると、排気空間14の燃焼排ガスは該排気口27から外部に排出され、第1のダクト29及び第2のダクト30にはほとんど流れなくなる。従って、蓋体28により排気口27の開閉を行うことで、シフト反応部3及びCO酸化部4の温度調節が自在に行えるものである。

実施例20

次に実施例20に係る改質装置について説明する。この改質装置は、図22に示す如く、実施例19において、第2のダクト30に外気を取り込むための空気取込部31が設けられた構成となっている。この空気取込部31は、第1のダクト29と第2のダクト30の連通部分に開口し外気を供給できるようになっている。この場合、空気取込部31から外気を第2のダクト30に取り込んで流すことで、CO酸化部4を冷却しその温度制御が行えるものである。

実施例 2 1

次に実施例 2 1 に係る改質装置について説明する。ここで、実施例 2 1 ～ 2 4 のグループには、主要部分に同様の構成を有する改質装置が示されており、実施例 2 1 はこれらの基本形となるものである。

実施例 2 1 に係る改質装置は、図 2 3 (A) (B) に示す如く、円筒状の燃焼室 1 が軸方向を上下にして配置され、この燃焼室 1 内にコイル状に形成された改質反応部 2 が同心状に導入されている。燃焼室 1 の上方には、該燃焼室 1 から出る燃焼排ガスを直接外部に直接排出するメイン排気口 3 6 が設けられ、このメイン排気口 3 6 には開閉手段として第一の蓋体 3 7 が設けられている。メイン排気空間 3 2 の周囲には、該メイン排気空間 3 2 と分岐して連通する第 1 のダクト 3 3 が周設され、この第 1 のダクト 3 3 の周囲には該第 1 のダクト 3 3 と連通する第 2 のダクト 3 4 が周設されている。第 1 のダクト 3 3 内にはシフト反応部 3 が配置され、第 2 のダクト 3 4 内には CO 酸化部 4 が配置された構成となっている。

燃焼室 1 は内部に燃焼手段 9 として燃焼触媒 9 b が充填されている。また、燃焼室 1 の下端には燃料ガスと燃焼用の空気を供給するための燃料供給路 1 1 が接続されている。この燃料供給路 1 1 は燃焼室 1 の入口に接する位置にホール 1 1 a を備えており、燃焼室 1 内に均一に燃料ガスが送り込めるようになっている。なお、燃焼室 1 においては、燃焼手段 9 としてバーナーを使用することもできるものである。

改質反応部 2 はコイル状に形成されたパイプ内に改質触媒を充填し形成されていて、改質反応部 2 の上側端部が燃焼室 1 上部から外部に導出され、原料供給路 6 と接続されている。この原料供給路 6 は改質原料のみが供給される原料用パイプ 6 a と、水蒸気 (水) が供給される水蒸気パイプ 6 b とが途中で合流して構成されている。上記水蒸気パイプ 6 b は、その一部

が燃焼室 1 の外周に接して周設されており、燃焼室 1 の熱により予熱できるようにになっている。また、改質反応部 2 の下側端部は燃焼室 1 下部にて外部に導出され、該改質反応部 2 とシフト反応部 3 を連結する接続管 1 2 に接続されている。

シフト反応部 3 はコイル状に形成されたパイプ内にシフト触媒を充填して形成されており、第 1 のダクト 3 3 内に下から上へと巻き上げるようにして導入されている。上記接続管 1 2 とはシフト反応部 3 の下側端部が接続されている。

CO酸化部 4 はコイル状に形成されたパイプ内にCO酸化触媒を充填して形成されており、第 2 のダクト 3 4 内に上から下へと巻き上げるようにして導入されている。CO酸化部 4 の上側端部はシフト反応部 3 の上側端部と接続管 1 3 により接続されている。この接続管 1 3 にはCO酸化部 4 にて必要となる空気を取り込むための空気供給路 5 が設けられている。CO酸化部 4 の下側端部には外部に導出された改質ガス送出路 7 と接続されている。

第 1 のダクト 3 3 は、その下端部にてメイン排気空間 3 2 と連通し、上端部にて第 2 のダクト 3 4 と連通している。また、第 1 のダクト 3 3 の上端には内部の燃焼排ガスを外部に排出するサブ排気口 3 9 が設けられている。第 2 のダクト 3 4 の外周にはさらに第 3 のダクト 3 5 が形成されており、第 2 のダクト 3 4 と第 3 のダクト 3 5 は下端部にて連通している。これら第 2 のダクト 3 4 及び第 3 のダクト 3 5 は、共に上端が開口している。第 2 のダクト 3 4 の下端には外気を取り込むための空気供給路 4 0 が設けられている。

メイン排気空間 3 2 上端のメイン排気口 3 6 は、上記第 1 ～ 3 のダクトの上端よりも一段低くなっている。また該改質装置の上端には、メイン排

気口 36 の上方を含めて上記第 1 及び第 2 のダクトの上端に跨って開閉自在に封する第 2 の蓋体 38 が設けられている。

この改質装置では、図 23 (A) に示す如く、第 1 の蓋体 37 及び第 2 の蓋体 38 を同時に閉じることにより、メイン排気口 36、サブ排気口 39、及び第 2 のダクト 34 上端の開口部が塞がる。この状態で燃焼室 1 内を燃焼させると、燃焼室 1 からの燃焼排ガスは第 1 のダクト 33 に入って下から上に向かって流れ、第 1 のダクト 33 の上端部にて第 2 のダクト 34 に入り下向きに流れ、さらに第 2 のダクト 34 の下端部にて第 3 のダクトに入り上向きに流れて、外部に排出される。このとき、改質反応部 2 は燃焼室 1 内にて高温の燃焼ガス中に曝されて加熱され、この燃焼室 1 から出た燃焼排ガスにより、第 1 のダクト 33 内のシフト反応部 3、及び第 2 のダクト 34 内の CO 酸化部 4 が加熱される。このようにして各反応部は予熱される。

次に、図 23 (B) に示す如く、第 1 の蓋体 37 及び第 2 の蓋体 38 を開けてメイン排気口 36、サブ排気口 39、及び第 2 のダクト 34 上端の開口部を開放すると、燃焼室 1 からの燃焼排ガスは主にメイン排気空間 32 を通ってメイン排気口 36 から排出され、第 1 のダクト 33 には上記燃焼排ガスが僅かに流れてサブ排気口 39 から排出され、第 2 のダクト 34 にはほとんど流れなくなる。このときシフト反応部 3 は、僅かに流れる燃焼排ガスと、メイン排気空間 32 から伝わる輻射熱や固体伝熱、それとその内部を流れる改質ガス自身が有する熱とにより加熱されることになる。従って、シフト反応部 3 は改質反応部 2 よりも低温域に温度制御される。一方、CO 酸化部 4 はシフト反応部 3 から伝わる輻射熱や固体伝熱、それとそれらの内部を流れる改質ガス自身が有する熱とにより加熱されることになる。この CO 酸化部 4 は、燃焼排ガスにより加熱されない上に上記輻

射熱や固体伝熱も弱くなることから、シフト反応部 3 よりも低温域に温度制御されることになる。この CO 酸化部 4 をさらに低温域に温度制御したいときには、空気供給路 40 から外気を第 2 のダクト 34 に流すとよい。なお、第 1 の蓋体 37、第 2 の蓋体 38 の開閉のタイミングは任意に設定できるようにしている。

このように、該改質装置においては、改質ガスの生成を行う前の運転初期において、予め第 1 の蓋体 37 及び第 2 の蓋体 38 を閉じた状態で燃焼室 1 にて燃焼を行うことで、改質反応部 2 だけでなく、シフト反応部 3 及び CO 酸化部 4 も予熱することができるものであり、定常運転時には、第 1 の蓋体 37 及び第 2 の蓋体 38 を開けた状態とすることで、各反応部の良好な温度制御が行える。

実施例 22

次に実施例 22 に係る改質装置について説明する。この改質装置は、図 24 に示す如く、実施例 21 において、燃焼室 1 内の中心部に不燃性のコア 16 が設けられた構成となっている。このコア 16 の存在により、燃焼室 1 内はガス流路が狭められて流速が増し、改質反応部 2 と燃焼ガスとの熱交換効率が向上したものとなる。また、燃焼室 1 においては、燃焼触媒 9b が下側部分のみに充填されている。すなわち、燃焼室 1 全体に燃焼触媒 9b を充填しなくても燃焼反応は十分進行するものであり、過剰な燃焼触媒 9b を除くことで燃焼ガスの圧力損失を低減できるものである。

実施例 23

次に実施例 23 に係る改質装置について説明する。この改質装置は、図 25 に示す如く、実施例 21 において、燃焼室 1 内の中心部に中空のコア 16 が設けられ、このコア 16 内を原料供給路 6 として改質反応部 2 に改質原料と水蒸気が供給できる構成となっている。この場合、改質原料と水

蒸気をコア 16 内にて予熱できるものであり、またコア 16 内にて水蒸気発生させることもできる。

実施例 2 4

次に実施例 2 4 に係る改質装置について説明する。この改質装置は、図 2 6 に示す如く、実施例 2 2 において、コア 16 内を燃料供給路 11 とし、燃料及び燃焼用の空気を燃焼室 1 の燃焼触媒 9 b に供給できる構成となっている。この場合、燃料及び燃焼用の空気を予熱してから燃焼室 1 の燃焼触媒 9 b に供給できるので、燃焼触媒 9 による燃焼反応をより良好に行うことができる。

実施例 2 5

次に実施例 2 5 に係る改質装置について説明する。この改質装置は、図 2 7 (A) (B) に示す如く、円筒状の燃焼室 1 が軸方向を上下にして配置され、この燃焼室 1 内にコイル状に形成された改質反応部 2 が同心状に導入されている。燃焼室 1 の上方には、該燃焼室 1 から出る燃焼排ガスを直接外部に直接排出するメイン排気口 4 1 が設けられ、このメイン排気口 4 1 には開閉手段として蓋体 4 2 が設けられている。燃焼室 1 の周囲には該燃焼室 1 の側壁上部にて連通する第 1 のダクト 4 3 が周設され、この第 1 のダクト 4 3 の周囲には該第 1 のダクト 4 3 の下端部と連通する第 2 のダクト 4 4 が周設されている。第 1 のダクト 4 3 内にはコイル状のシフト反応部 3 が配置され、第 2 のダクト 4 4 内にはコイル状の CO 酸化部 4 が配置された構成となっている。

燃焼室 1 は内部に燃焼手段 9 として燃焼触媒 9 b が充填されている。また、燃焼室 1 の下端には燃料ガスと燃焼用の空気を供給するための燃料供給路 11 が接続されている。この燃料供給路 11 は燃焼室 1 の入口に接する位置にホール 11 a を備えており、燃焼室 1 内に均一に燃料ガスが送り

込めるようになっている。なお、燃焼室 1 においては、燃焼手段 9 としてバーナーを使用することもできるものである。

改質反応部 2 はコイル状に形成されたパイプ内に改質触媒を充填し形成されていて、改質反応部 2 の上側端部が燃焼室 1 上部から外部に導出され、原料供給路 6 と接続されている。この原料供給路 6 は改質原料のみが供給される原料用パイプ 6 a と、水蒸気（水）が供給される水蒸気パイプ 6 b とが途中で合流して構成されている。上記水蒸気パイプ 6 b は、その一部が燃焼室 1 の外周に接して周設されており、燃焼室 1 の熱により予熱できるようになっている。また、改質反応部 2 の下側端部は、燃焼室 1 の中心部を通して燃焼室 1 の上側から導出される接続管によりシフト反応部 3 の上端部と接続されている。

シフト反応部 3 はコイル状に形成されたパイプ内にシフト触媒を充填して形成されており、第 1 のダクト 4 3 内に上から下へと巻き下げるようにして導入されている。

CO 酸化部 4 はコイル状に形成されたパイプ内に CO 酸化触媒を充填して形成されており、第 2 のダクト 4 4 内に下から上へと巻き上げるようにして導入されている。CO 酸化部 4 の下側端部はシフト反応部 3 の下側端部と接続管により接続されている。上記接続管には CO 酸化部 4 にて必要となる空気を取り込むための空気供給路 5 が設けられている。CO 酸化部 4 の上側端部は外部に導出された改質ガス送出路 7 に接続されている。

第 2 のダクト 4 4 の下端には外気を取り込むための空気供給路 4 5 が設けられている。

この改質装置では、図 27 (A) に示す如く、蓋体 4 2 を閉めてメイン排気口 4 1 を塞ぐと、この状態で燃焼室 1 内を燃焼させると、燃焼室 1 からの燃焼排ガスは第 1 のダクト 4 3 に入って上から下へと流れ、さらに第

2のダクト44に入って上向きに流れて、外部に排出される。このとき、改質反応部2は燃焼室1内にて高温の燃焼ガス中に曝されて加熱され、この燃焼室1から出た燃焼排ガスにより、第1のダクト43内のシフト反応部3、及び第2のダクト44内のCO酸化部4が加熱される。このようにして各反応部は予熱される。

次に、図27(B)に示す如く、蓋体42を開いて排気口41を開放すると、燃焼室1からの燃焼排ガスは主にメイン排気口41から排出され、第1のダクト43及び第2のダクト44にはほとんど流れなくなる。このときシフト反応部3は、燃焼室1から伝わる輻射熱や固体伝熱、それとその内部を流れる改質ガス自身が有する熱とにより加熱されることになる。従って、シフト反応部3は改質反応部2よりも低温域に温度制御される。一方、CO酸化部4はシフト反応部3や第1のダクト43から伝わる輻射熱や固体伝熱、それとその内部を流れる改質ガス自身が有する熱とにより加熱されることになる。このCO酸化部4は、シフト反応部3よりも上記輻射熱や固体伝熱が弱くなることから、シフト反応部3よりも低温域に温度制御されることになる。このCO酸化部4をさらに低温域に温度制御したいときには、空気供給路45から外気を第2のダクト44に流すとよい。

このように、該改質装置においては、改質ガスの生成を行う前の運転初期において、予め第1の蓋体41を閉じた状態で燃焼室1にて燃焼を行うことで、改質反応部2だけでなく、シフト反応部3及びCO酸化部4も予熱することができるものであり、定常運転時には、第1の蓋体41を開いた状態とすることで、各反応部の良好な温度制御が行える。

産業上の利用可能性

本発明に係る改質装置は、例えば、燃料電池の発電燃料として改質ガス

を提供するのに有用である。即ち、該改質装置では、各反応部の温度制御が良好に行えることからCO濃度が十分に低減された良質な改質ガスを製造できるからである。特に、各反応部を一体に備えていることから小型化する設計が容易であり、燃料電池システムの小型化に有効なものである。

請 求 の 範 囲

1. 燃料ガスの燃焼により発熱する熱源を含み、この熱源から直接反応熱を得て改質原料を水蒸気改質し水素を主成分とする改質ガスを生成させる原料改質部と、この原料改質部で生成した改質ガス中に含まれるCOを水性シフト反応により低減させるシフト反応部と、このシフト反応部にて処理した後の改質ガス中に含まれるCOを酸化してさらに低減させるCO酸化部とをそれぞれ独立したセクションとして一体に備えており、上記原料改質部とシフト反応部とCO酸化部は、上記シフト反応部及びCO酸化部が上記原料改質部の熱源からの伝熱により間接加熱されるように配置されている、改質装置。
2. 上記原料改質部とシフト反応部とCO酸化部は、同心状に配置されており、少なくとも上記CO酸化部が外周側に配置されている、請求項1記載の改質装置。
3. 上記原料改質部が、上記熱源として略筒状の燃焼室と、改質原料を水蒸気改質して水素を主成分とする改質ガスを生成させる改質反応部とを備えて構成されており、上記改質反応部、上記シフト反応部、及び上記CO酸化部が、上記燃焼室と同心状に配置されている、請求項2記載の改質装置。
4. 上記改質反応部が上記燃焼室内に導入されて同心状に配置されている、請求項3記載の改質装置。
5. 上記改質反応部が上記燃焼室の外周に接して周設されている、請求項3記載の改質装置。
6. 上記燃焼室の中心に不燃性のコアが設けられている、請求項3乃至5のいずれかに記載の改質装置。

7. 上記改質反応部の外周に上記シフト反応部及びCO酸化部が周設されている、請求項5又は6記載の改質装置。
8. 上記改質反応部と上記シフト反応部及びCO酸化部との間に、伝熱調節機能を有する隔壁が設けられている、請求項7記載の改質装置。
9. 上記改質反応部と上記シフト反応部とを接続する流路が上記シフト反応部及び上記CO酸化部の外側に迂回している、請求項7又は8記載の改質装置。
10. 上記改質反応部の温度分布に対応させて、該改質反応部の高温側に上記シフト反応部が配置され、低温側に上記CO酸化部が配置されている、請求項7乃至9のいずれかに記載の改質装置。
11. 上記原料改質部の熱源から出る燃焼排ガスにより加熱される位置に、上記シフト反応部とCO酸化部とがそれぞれ配置されている、請求項1乃至6のいずれかに記載の改質装置。
12. 上記燃焼室から出る燃焼排ガスが直接流れる排気空間を上記燃焼室の同軸上方に隣接して備えており、この排気空間の周囲に上記シフト反応部が周設され、このシフト反応部の周囲に上記CO酸化部が周設されている、請求項3乃至6のいずれかに記載の改質装置。
13. 上記燃焼室と上記排気空間との間に外気を取り込むための空気取込部が設けられている、請求項12記載の改質装置。
14. 上記排気空間を加熱する補助加熱手段が設けられている、請求項12又は13記載の改質装置。
15. 上記排気空間内の燃焼排ガスを外部に排出する排気口とこの排気口を開閉する開閉手段が設けられる一方、上記排気空間から分岐してシフト反応部とCO酸化部の間に介在する第1のダクトと、この第1のダクトと連通し上記CO酸化部の周囲に周設された第2のダクトとを備えている、

請求項 1 2 乃至 1 4 のいずれかに記載の改質装置。

1 6. 上記第 1 のダクトに外気を取り込むための空気取込部が設けられている、請求項 1 5 記載の改質装置。

1 7. 上記排気空間の中心に不燃性のコアが設けられている、請求項 1 2 乃至 1 6 のいずれかに記載の改質装置。

1 8. 上記改質反応部、シフト反応部、CO酸化部のうちの少なくともいずれかの表面に、該表面を構成する材料よりも熱伝導率が高い伝熱材が設けられている、請求項 3 乃至 1 7 のいずれかに記載の改質装置。

1 9. 上記CO酸化部の外表面に放熱フィンが設けられている、請求項 3 乃至 1 8 のいずれかに記載の改質装置。

2 0. 上記燃焼室から出る燃焼排ガスが直接流れるメイン排気空間と、このメイン排気空間内の燃焼排ガスを外部に直接排出するメイン排気口と、このメイン排気口を開閉する開閉手段を備える一方、このメイン排気空間と分岐して連通し該メイン排気空間の周囲に周設された第 1 のダクトと、この第 1 のダクトと連通しその周囲に周設された第 2 のダクトとを備えており、上記第 1 のダクト内には上記シフト反応部が配置され、上記第 2 のダクト内には上記CO酸化部が配置されている、請求項 3 乃至 6 のいずれかに記載の改質装置。

2 1. 上記第 1 のダクトに内部の燃焼排ガスを外部に排出するサブ排気口とこのサブ排気口を開閉する開閉手段が設けられている、請求項 2 0 記載の改質装置。

2 2. 上記改質反応部、シフト反応部、CO酸化部の少なくとも 1 つはコイル状に形成されている、請求項 2 0 又は 2 1 記載の改質装置。

2 3. 上記第 2 のダクトに外気を取り込むための空気供給路が設けられている、請求項 2 0 乃至 2 2 のいずれかに記載の改質装置。

24. 上記原料改質部に改質原料及び水蒸気を供給する原料供給路の少なくとも一部が、上記原料改質部の熱源からの熱により予熱される位置に配置されている、請求項1乃至23のいずれかに記載の改質装置。

25. 上記原料供給路の少なくとも一部が、上記原料改質部、シフト反応部、CO酸化部の少なくともいずれかの表面に接して配置されている、請求項24記載の改質装置。

26. 上記原料供給路の少なくとも一部が、上記原料改質部の熱源からの燃焼排ガスと接する位置に配置されている、請求項24記載の改質装置。

27. 上記原料供給路の少なくとも一部が、上記原料改質部の熱源により直接加熱される位置に配置されている、請求項24記載の改質装置。

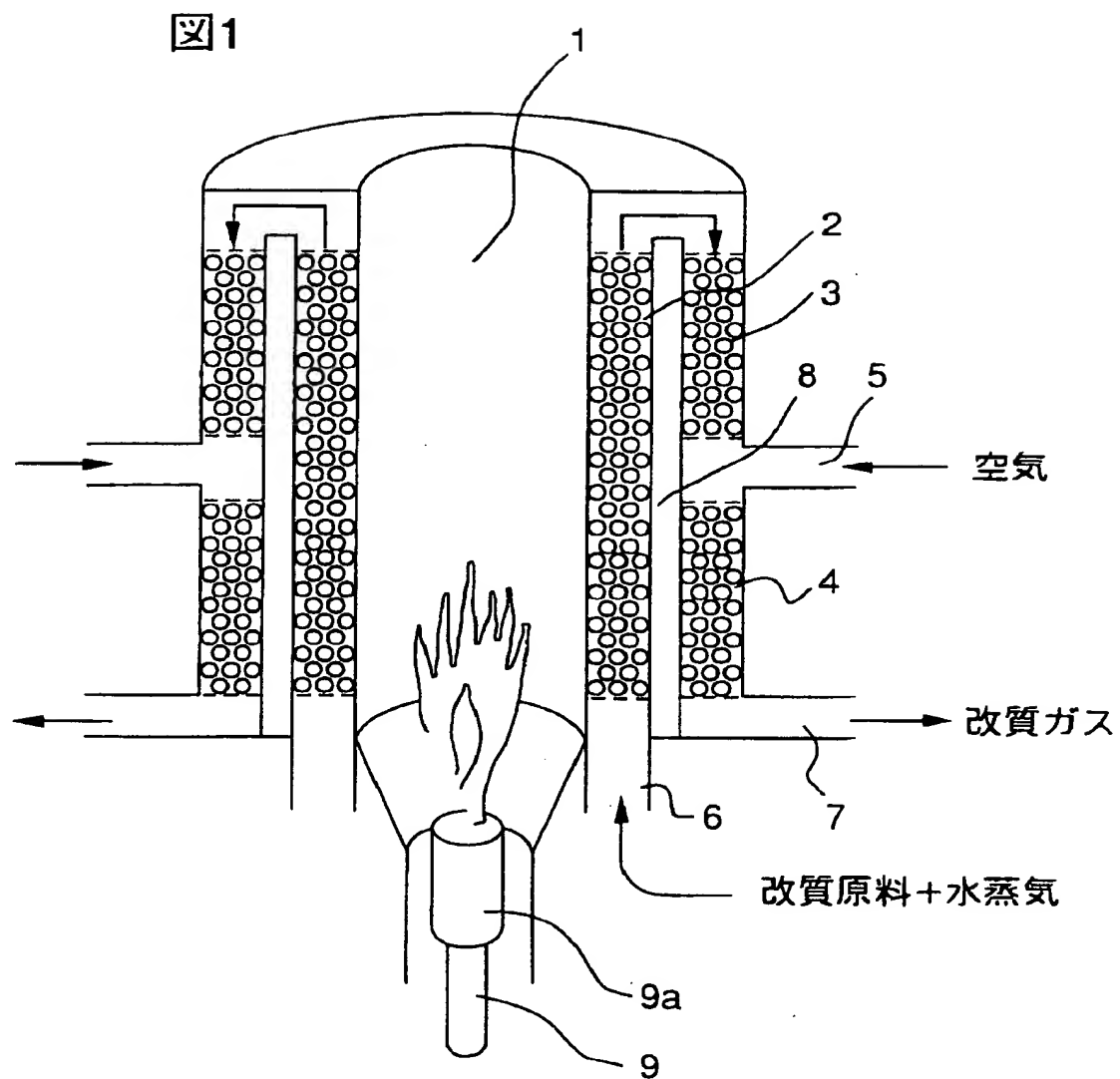
28. 上記原料改質部の熱源に燃料を供給する燃料供給路の少なくとも一部は、該熱源の熱により予熱される位置に配置されている、請求項1乃至27のいずれかに記載の改質装置。

29. 上記原料改質部の熱源が触媒燃焼により発熱するものであって、該熱源の燃焼触媒を予熱するための予熱手段が設けられている、請求項1乃至28のいずれかに記載の改質装置。

30. 燃料ガスの燃焼により発熱する燃焼部と、改質原料を水蒸気改質し水素を主成分とする改質ガスを生成させる改質反応部と、この原料改質部で生成した改質ガス中に含まれるCOを水性シフト反応により低減させるシフト反応部と、このシフト反応部にて処理した後の改質ガス中に含まれるCOを酸化してさらに低減させるCO酸化部と、をそれぞれ独立したセクションとして一体に備えており、上記燃焼部の直接加熱により上記改質反応部が400～1000℃となるように加熱制御され、一方、上記燃焼部からの伝熱による間接加熱により上記シフト反応部は200～350℃となるように加熱制御され、上記CO酸化部は100～250℃となる

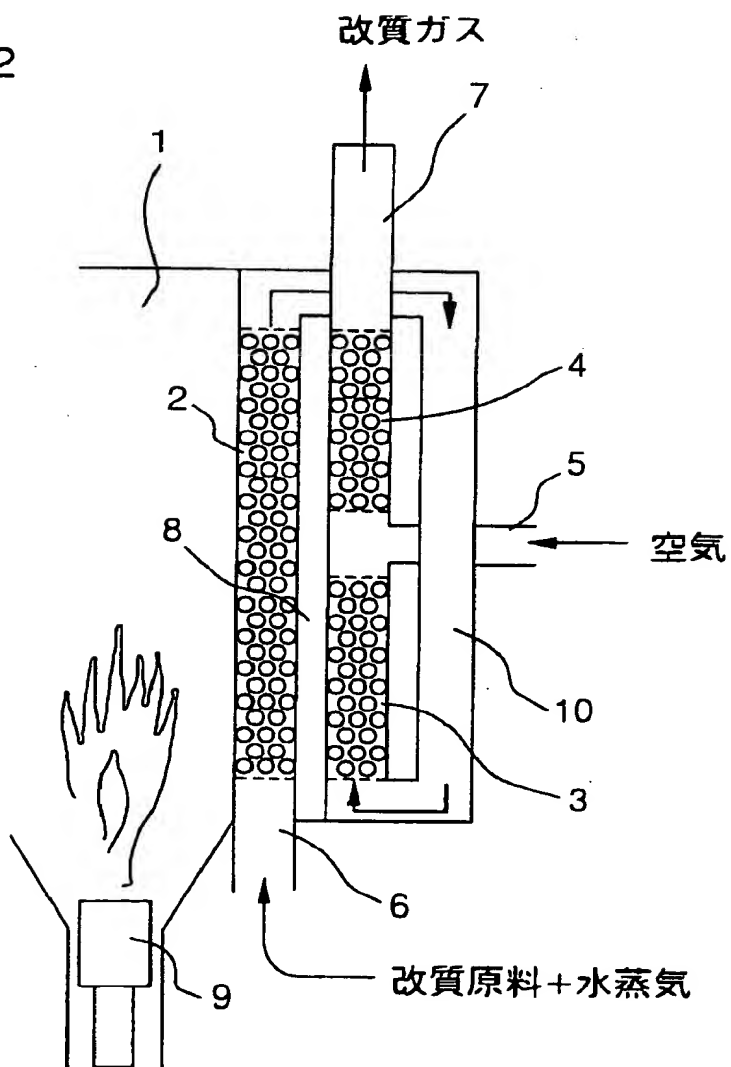
ように加熱制御される、改質装置。

THIS PAGE BLANK (1987)



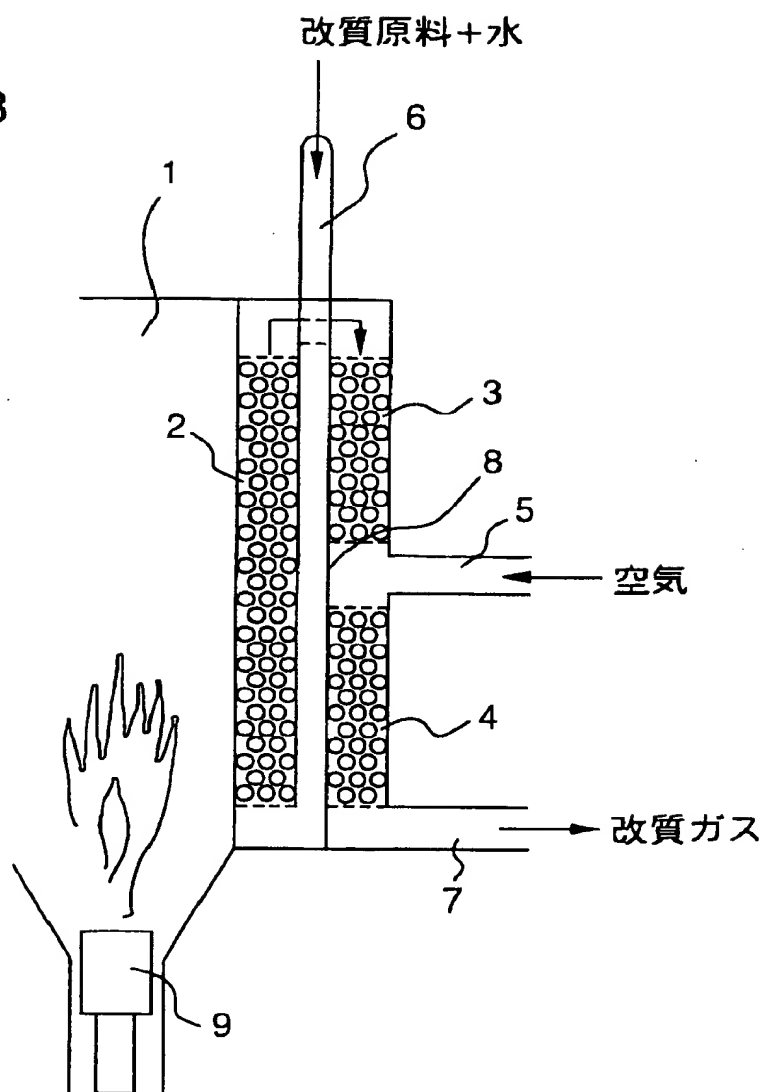
THIS PAGE BLANK (b)(7)(C)

図2



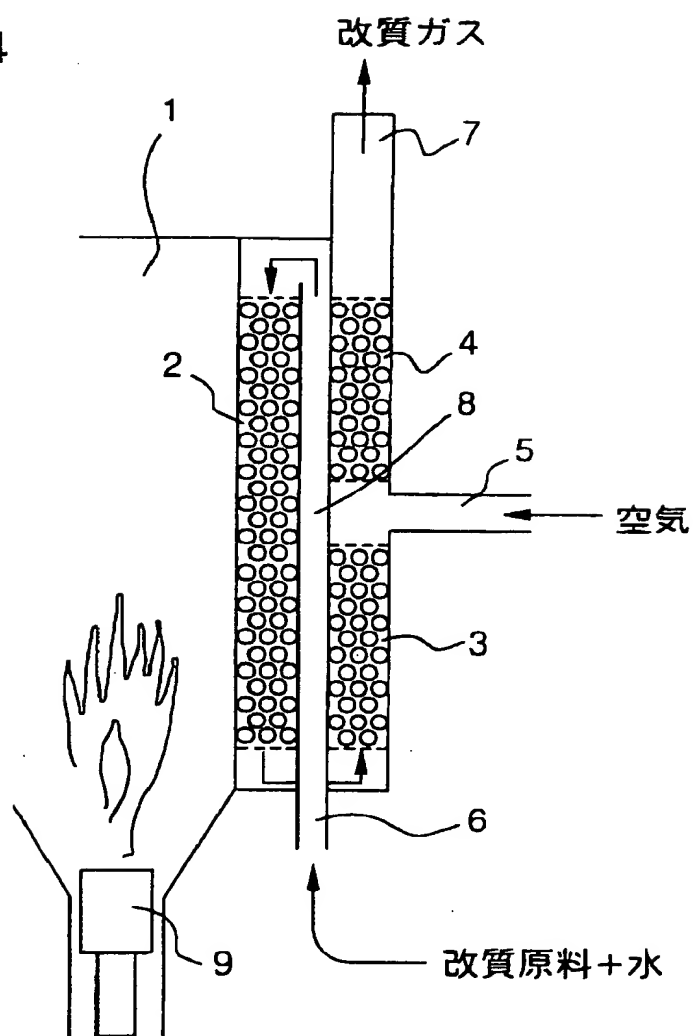
THIS PAGE BLANK (PSTC)

図3

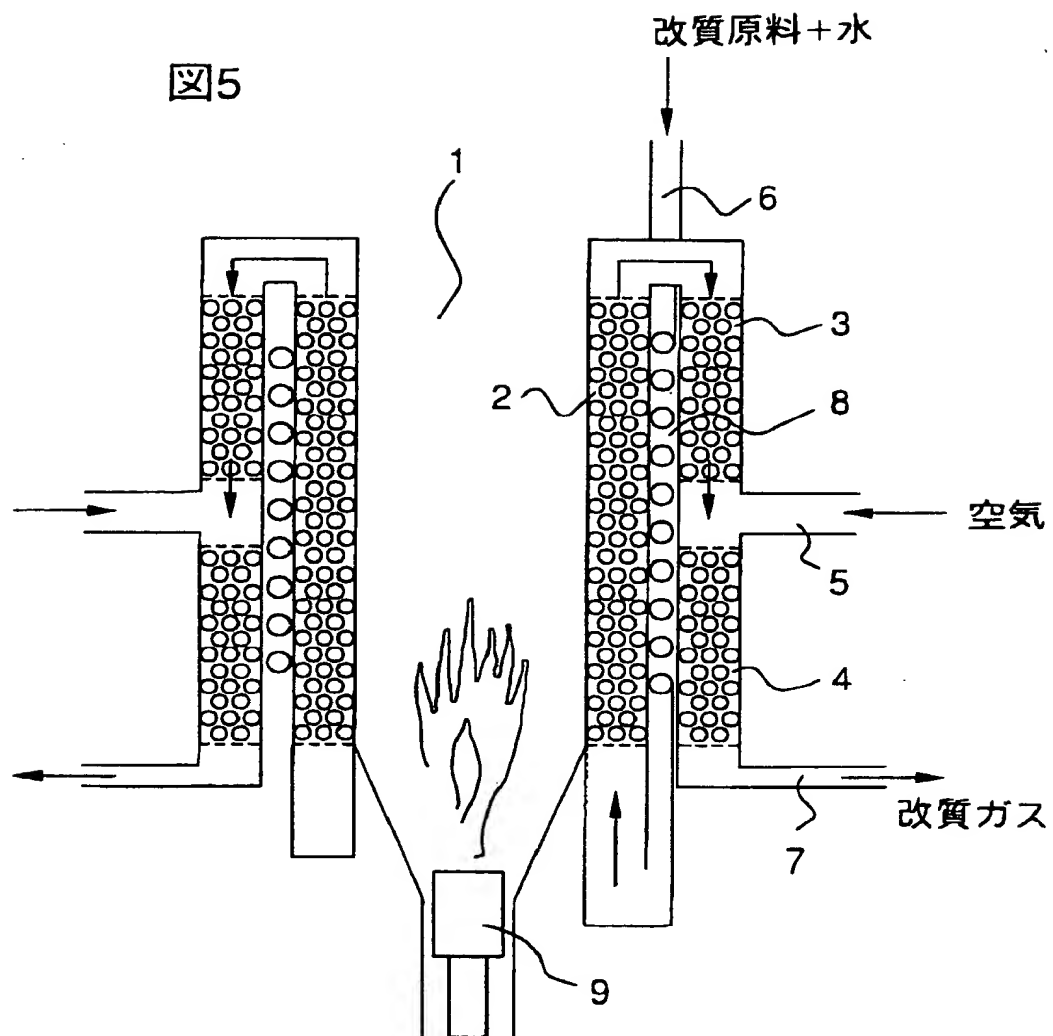


THIS PAGE BLANK (USPTO)

図4

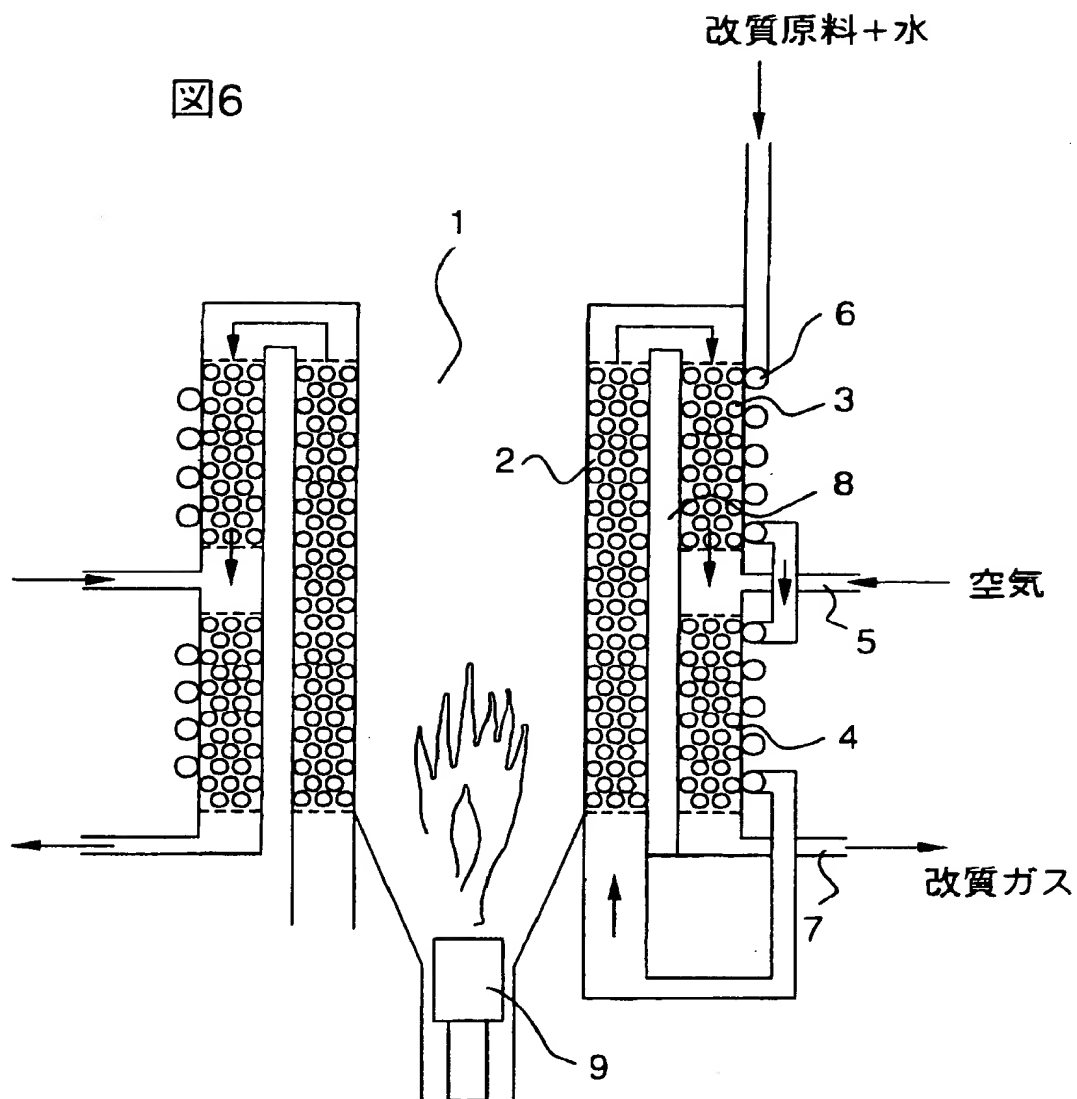


THIS PAGE BLANK (08710)



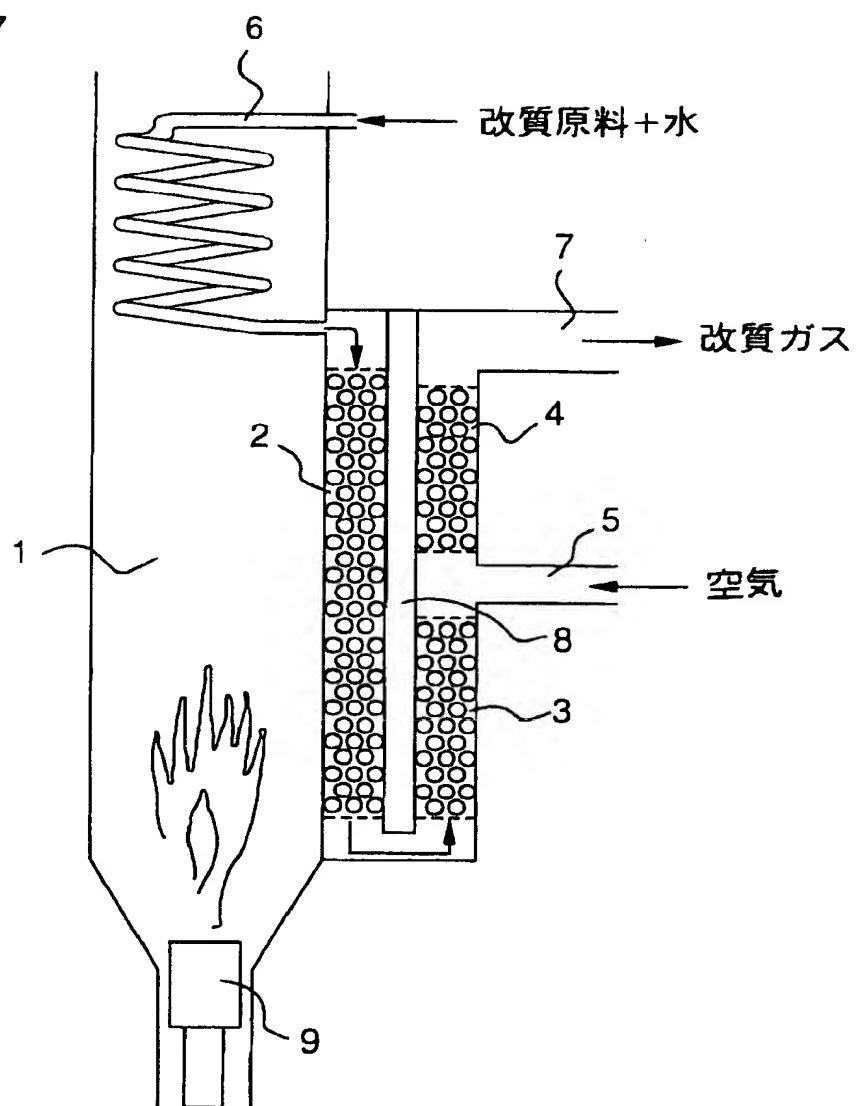
THIS PAGE BLANK (CONT)

図6



THIS PAGE BLANK (198704)

図7



THIS PAGE BLANK (08710)

図8

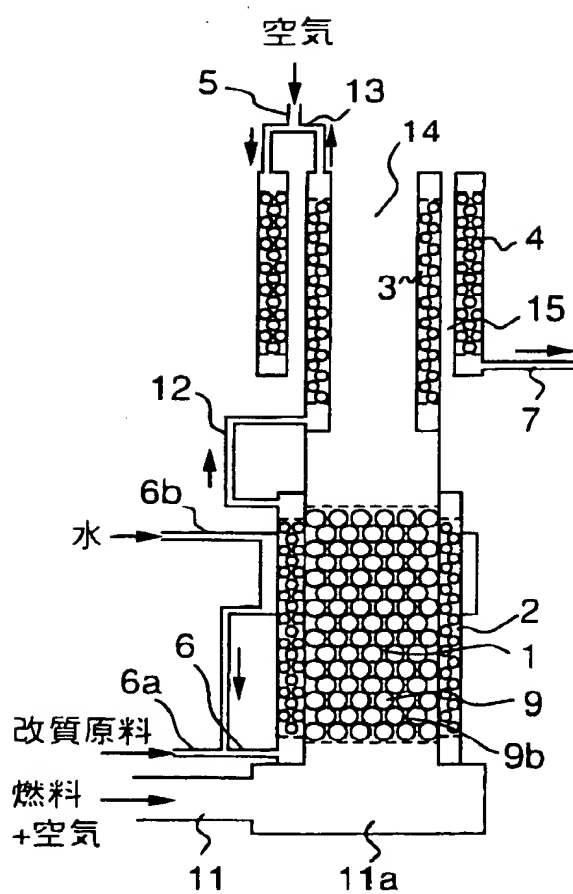
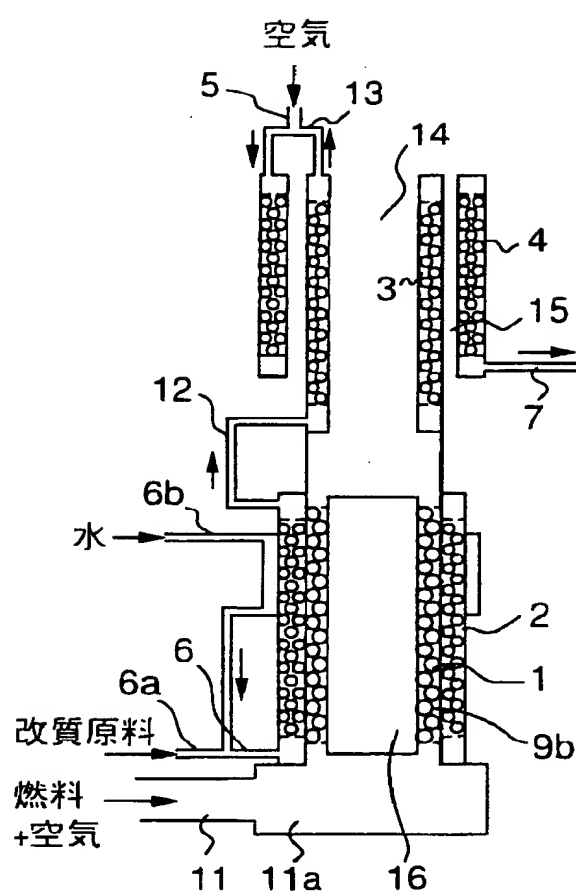


図9



THIS PAGE BLANK (USPTO)

図10

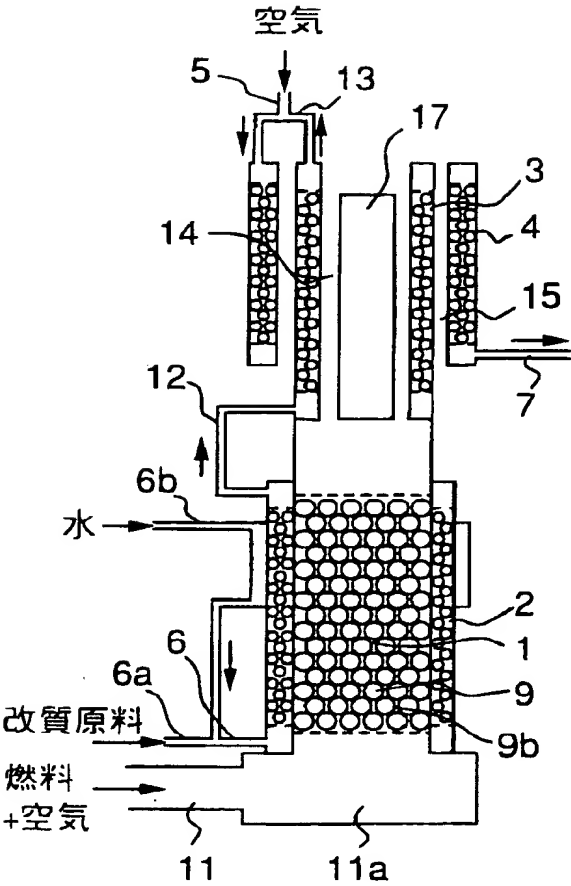
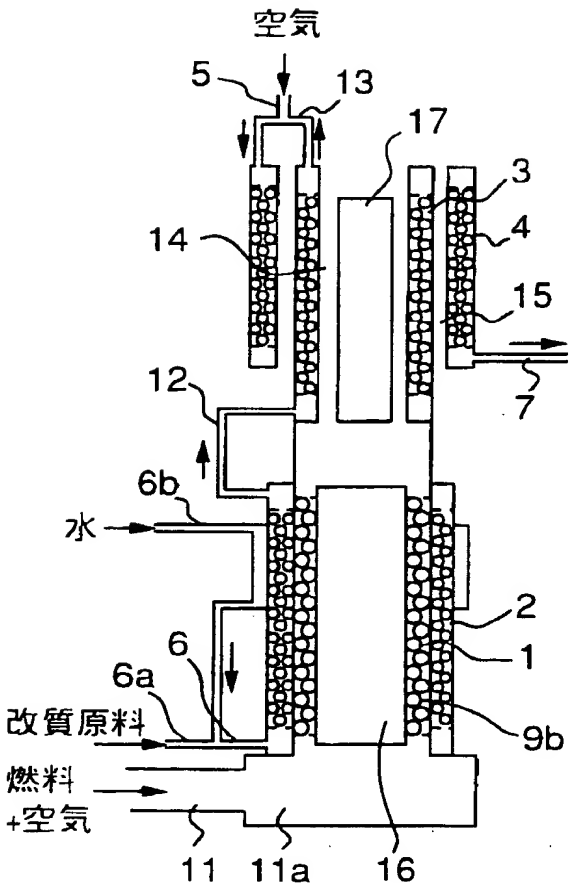
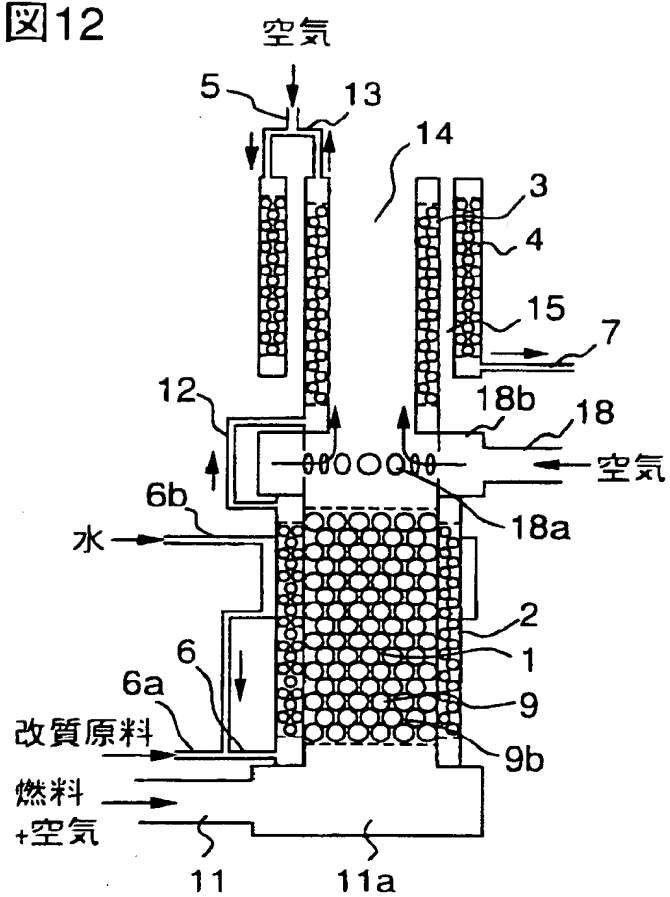


図11



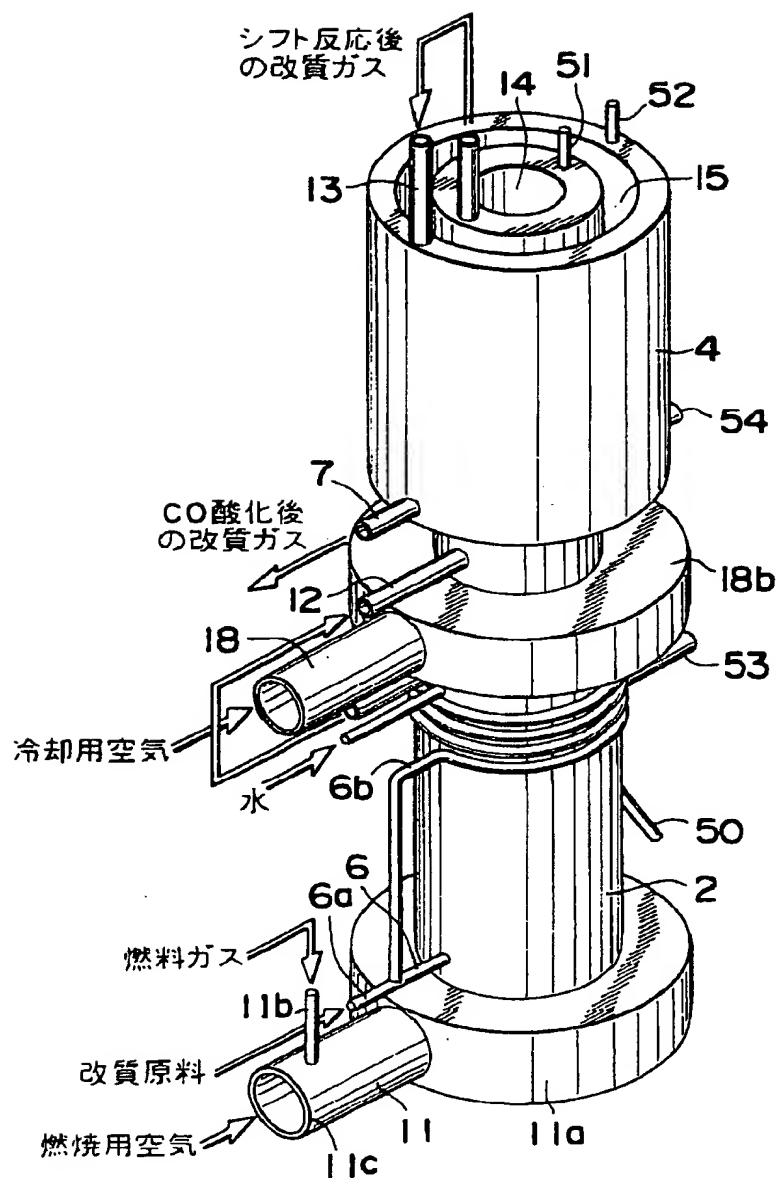
THIS PAGE BLANK (USPTO)

図12



THIS PAGE BLANK (USPTO)

図13



THIS PAGE BLANK (USPTO)

图14

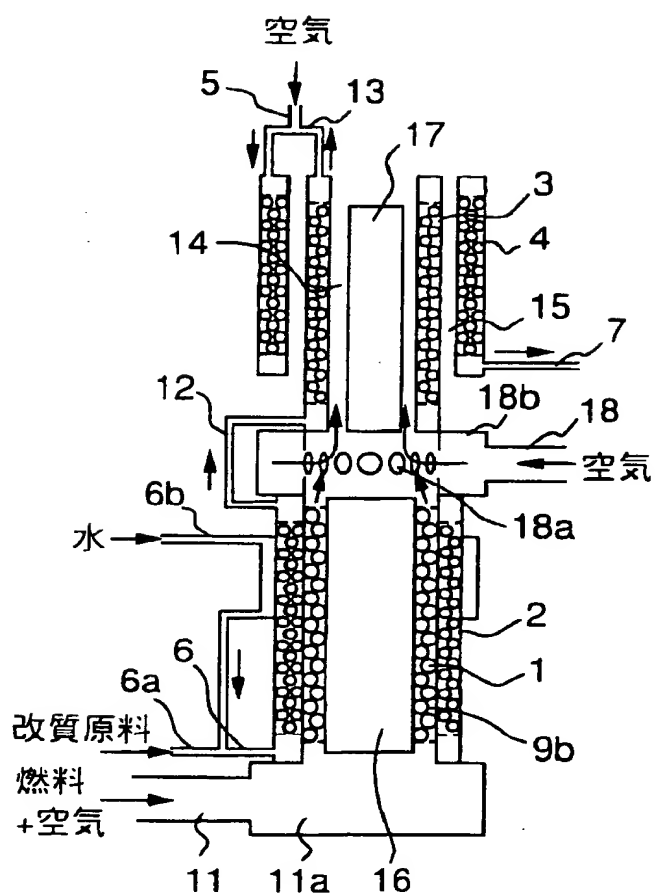
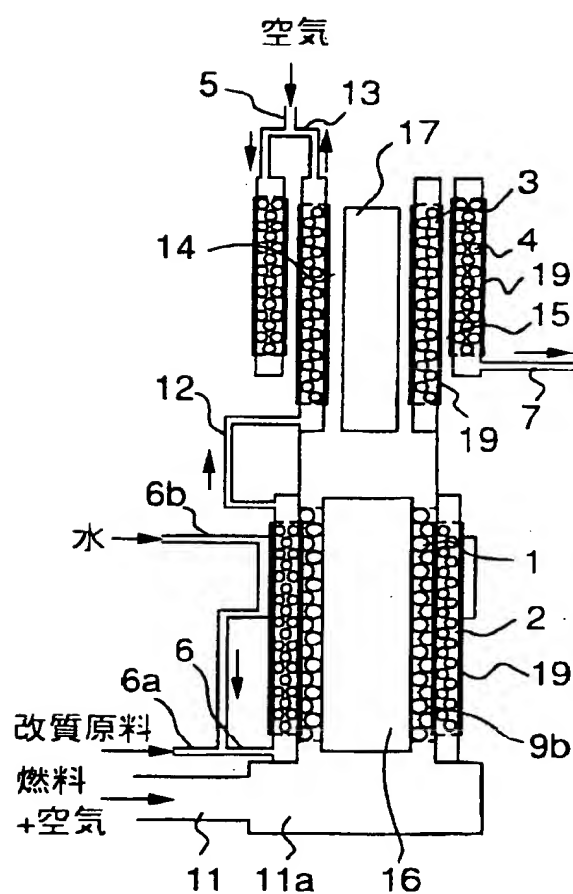


図15



THIS PAGE BLANK (USPTO)

図16

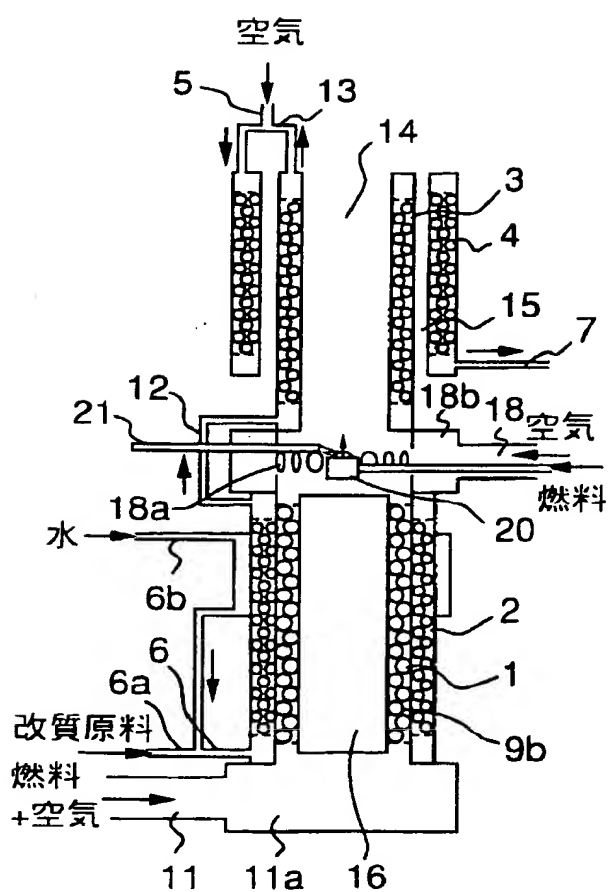
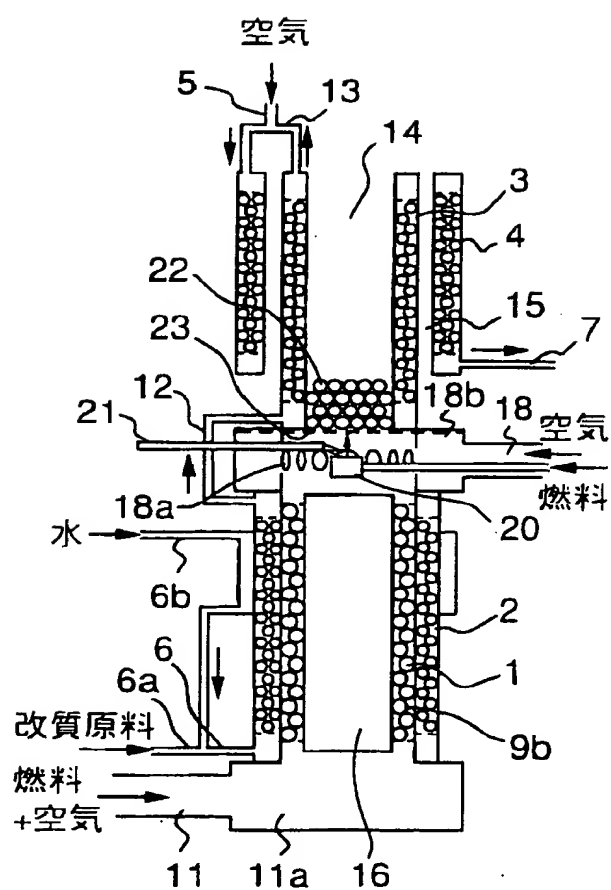


図17



THIS PAGE BLANK (USPTO)

図18

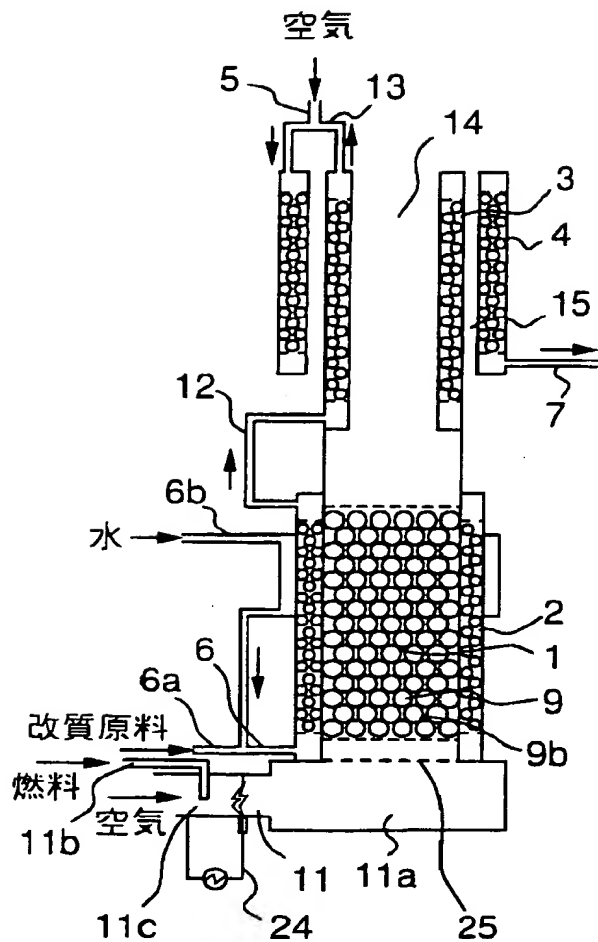


図19

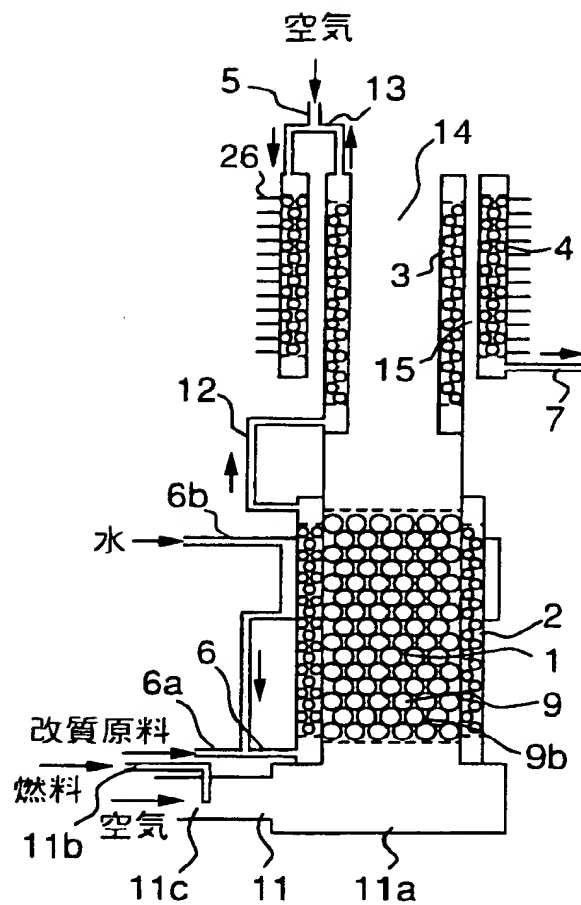
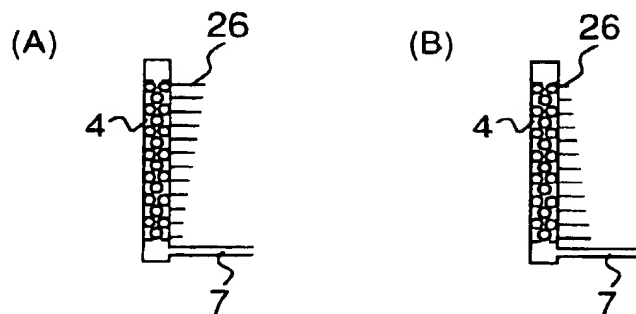


図20



THIS PAGE BLANK

图21

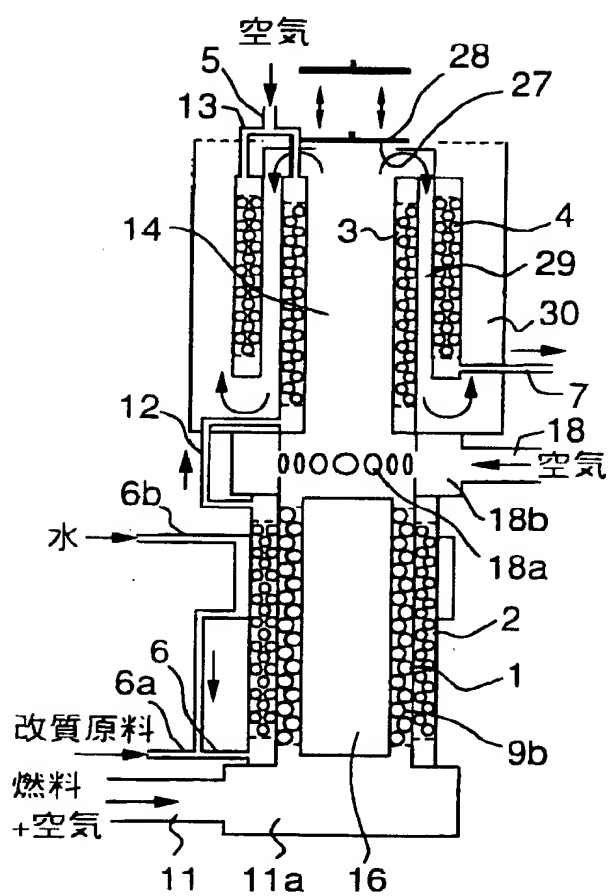
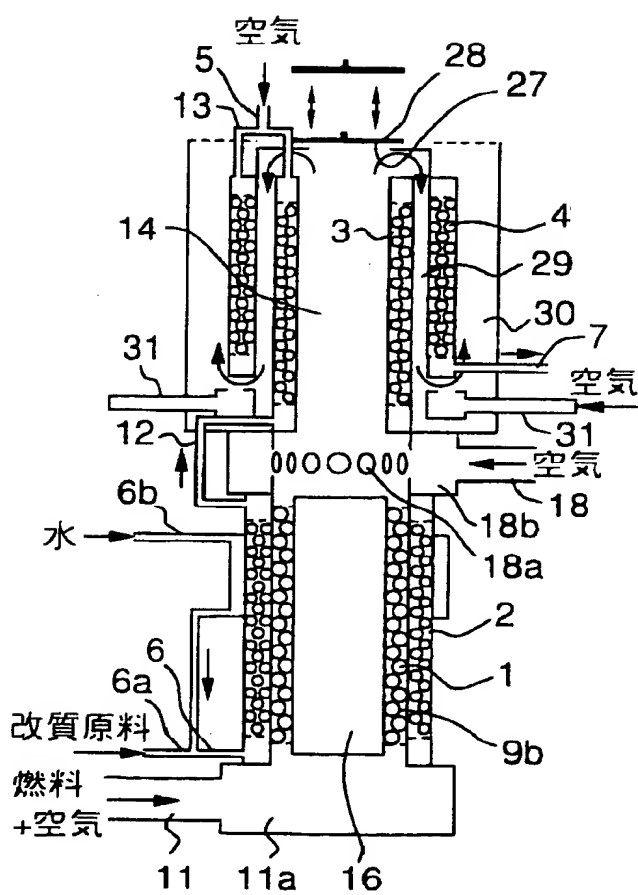
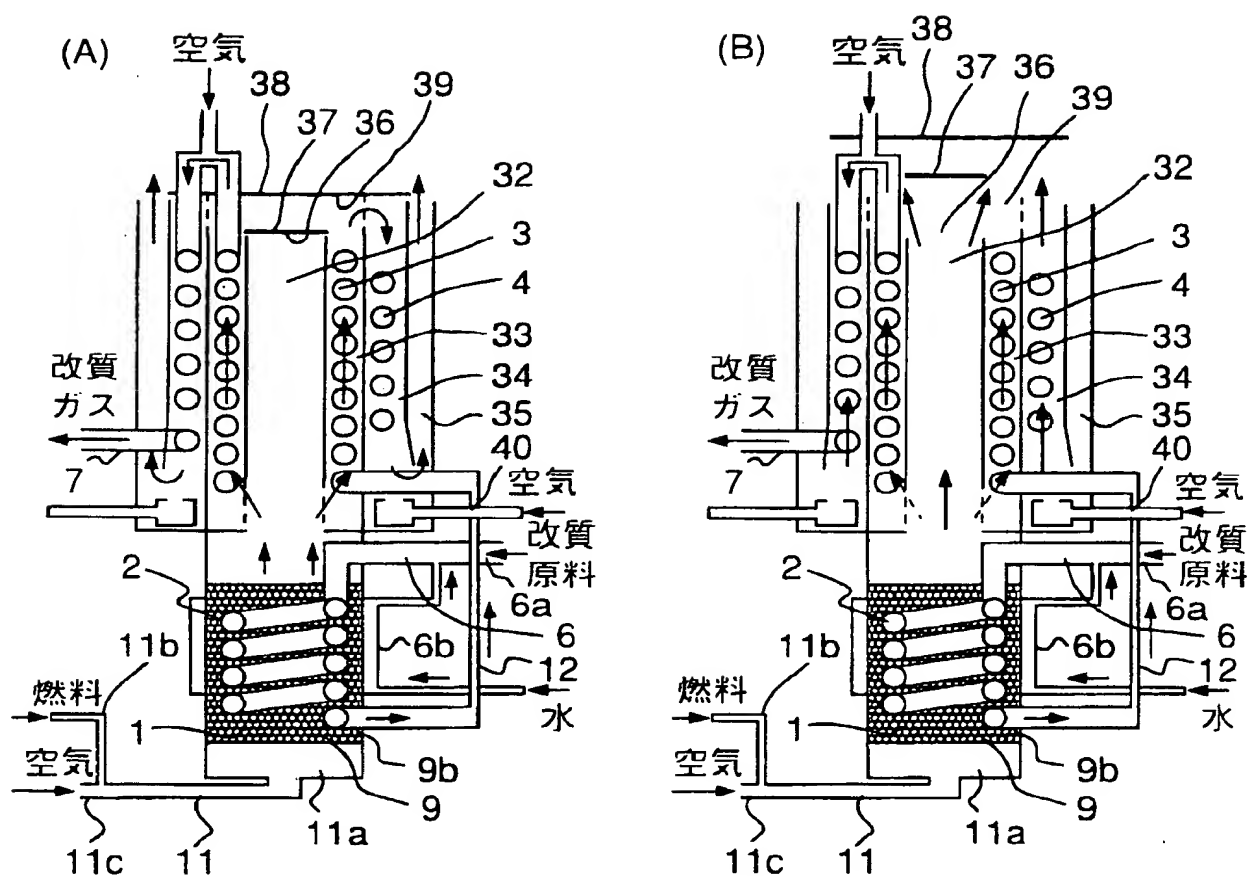


图22



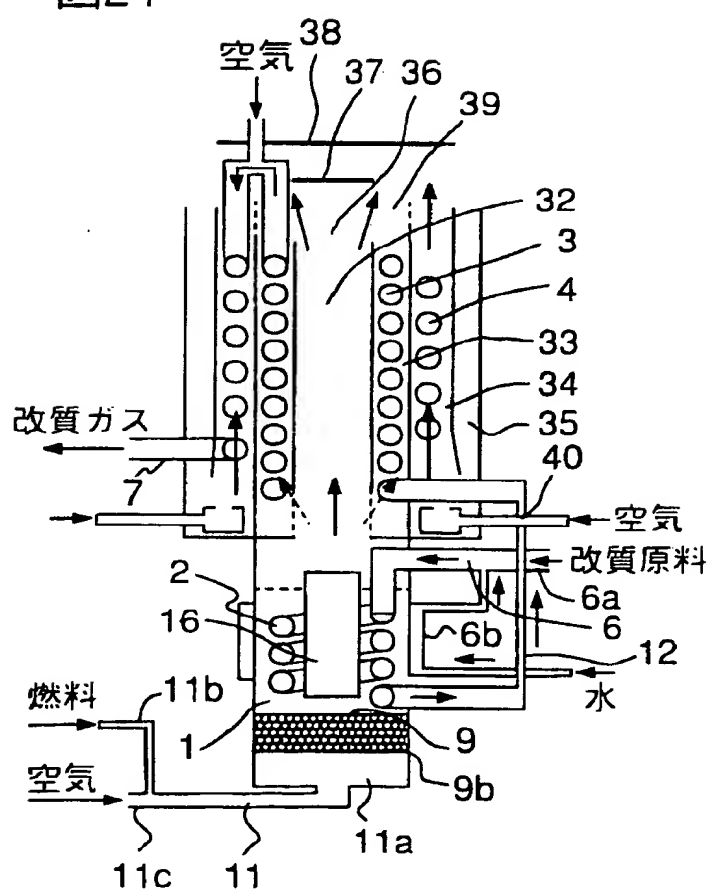
THIS PAGE BLANK (USPTO)

図23



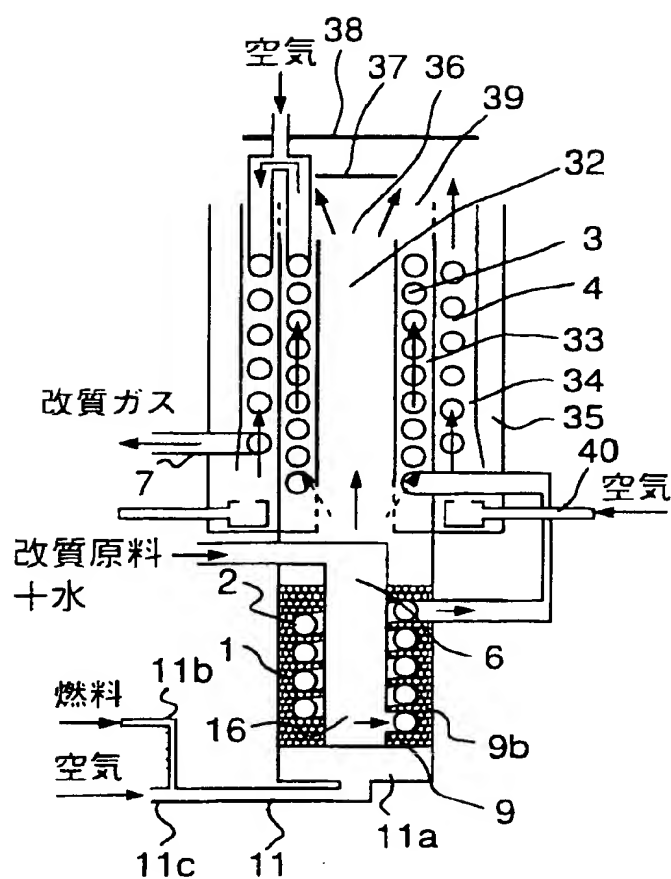
THIS PAGE BLANK (774)

図24



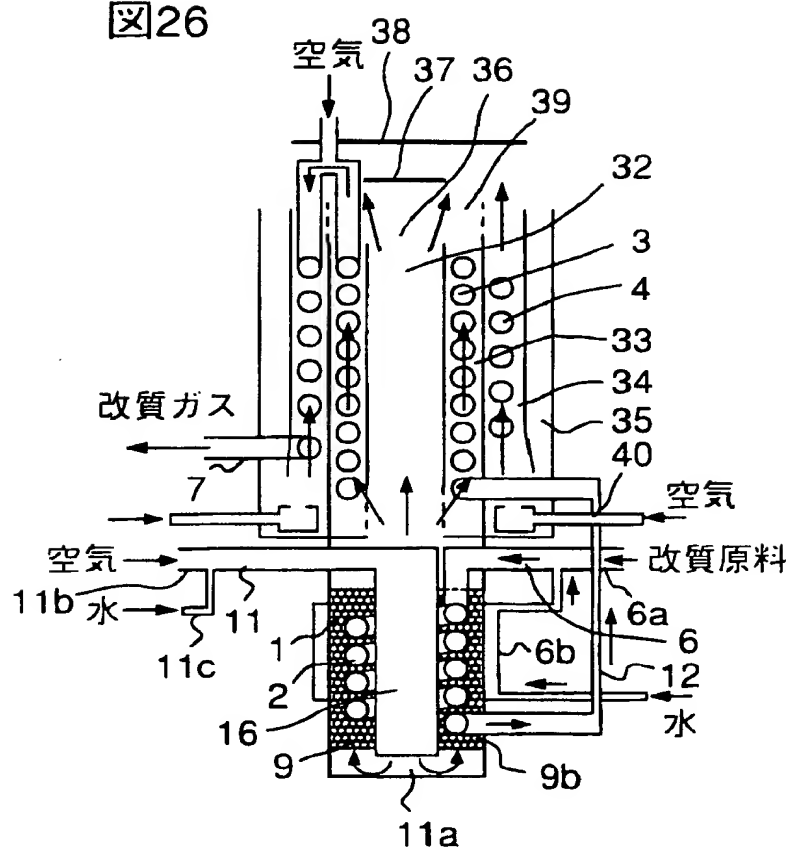
THIS PAGE BLANK (USPTO)

図25



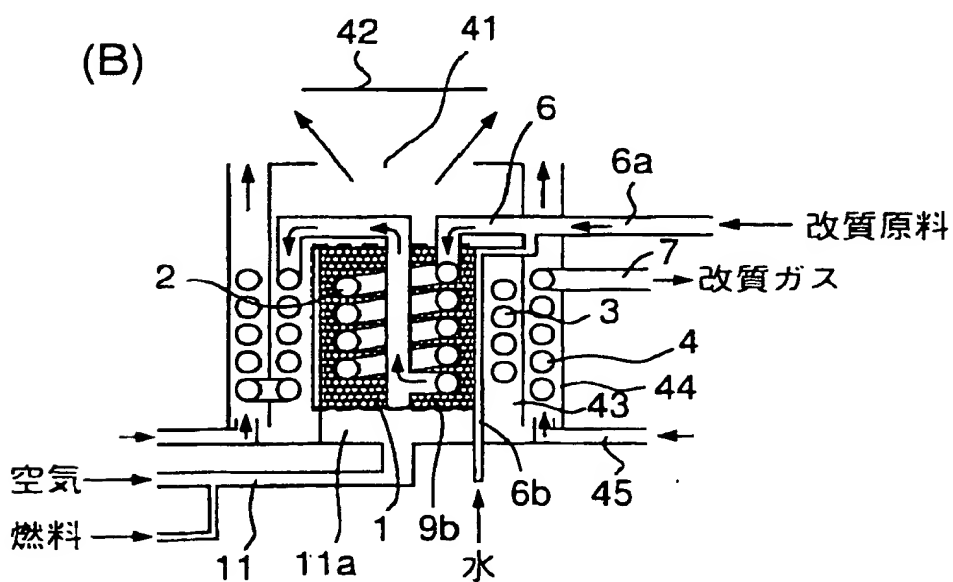
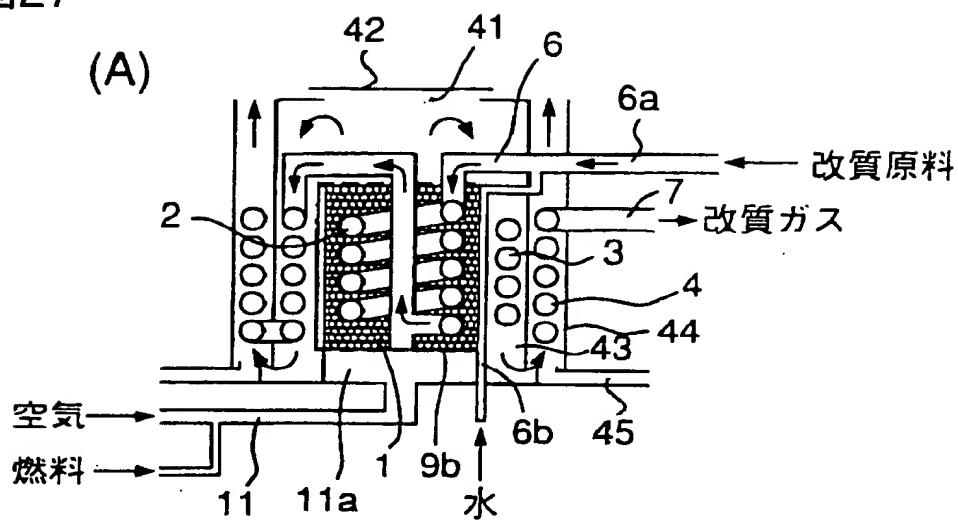
THIS PAGE BLANK (USPTO)

図26



THIS PAGE BLANK (1997)

図27



THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP97/02265

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl⁶ C01B3/48

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. Cl⁶ C01B3/32-3/48

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926 - 1997	Jitsuyo Shinan Toroku	1996 - 1997
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971 - 1997	Koho	
Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994 - 1997		

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP, 7-126001, A (Equos Research Co., Ltd.), May 16, 1995 (16. 05. 95), Claim; Fig. 1 (Family: none)	1 - 30
Y	JP, 6-219704, A (Toshiba Corp.), August 9, 1995 (09. 08. 95), Claim; Figs. 1 to 4 (Family: none)	1 - 30
Y	JP, 1-183401, A (Hitachi, Ltd.), July 21, 1989 (21. 07. 89), Claim; Fig. 1 (family: none)	1 - 30
Y	JP, 61-247601, A (Westinghouse Electric Corp.), November 4, 1986 (04. 11. 86), Claim; Fig. 1 & EP, 199878, A2	1 - 30
Y	JP, 1-282113, A (Fuji Electric Co., Ltd.), November 14, 1989 (14. 11. 89), Claim; Fig. 1 (Family: none)	1 - 30
Y	JP, 4-170301, A (Toshiba Corp.),	1 - 30

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

- * Special categories of cited documents:
- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
September 30, 1997 (30. 09. 97)

Date of mailing of the international search report
October 21, 1997 (21. 10. 97)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office
Facsimile No.

Authorized officer
Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP97/02265

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
	<p>June 18, 1992 (18. 06. 92), Claim; Figs. 1, 2 (Family: none)</p>	

P C T

手数料計算用紙

願書附属書

受理官庁記入欄

国際出願番号

受理官庁の日付印

出願人又は代理人の書類記号

660358

出願人

松下電工株式会社

所定の手数料の計算

1. 及び2. 特許協力条約に基づく国際出願等に関する法律（国内法）
第18条第1項第1号の規定による手数料（注1）
（送付手数料【T】及び調査手数料【S】の合計）

95,000 円 T+S

3. 国際手数料（注2）

基本手数料

国際出願に含まれる用紙の枚数 66 枚

最初の30枚まで

67,400 円 b1

36 × 1,300 =

30枚を超える用紙の枚数 用紙1枚の手数料

46,800 円 b2

b1及びb2に記入した金額を加算し、合計額をBに記入

114,200 円 B

指定手数料

国際出願に含まれる指定数（注3） 71

11 × 16,400 =

支払うべき指定手数料
の数（上限は11）
（注4） 1指定当たりの手数料
（円）

180,400 円 D

B及びDに記入した金額を加算し、合計額をIに記入

294,600 円 I

4. 納付すべき手数料の合計

T+S及びIに記入した金額を加算し、合計額を合計に記入

389,600 円

合 計

（注1）送付手数料及び調査手数料については、合計金額を特許印紙をもって納付しなければならない。

（注2）国際手数料については、受理官庁である日本特許庁の長官が告示する国際事務局の口座への振込みを証明する書面を提出することにより納付しなければならない。

（注3）願書第V欄でレ印を付した□の数。

（注4）指定数を記入する。ただし、11指定以上は一律11とする。

THIS PAGE BLANK (CONT)

明 細 書

改質装置

技術分野

本発明はメタノール等のアルコール類、メタン、ブタン等の炭化水素類、ナフサ、LNG等の化石燃料等を改質原料としてこれを水蒸気改質し、水素を主成分とする改質ガスを製造するのに使用される改質装置に関するものである。より詳しくは、水蒸気改質後の改質ガスに含まれる一酸化炭素の濃度を数10ppm程度のレベルにまで低減できる改質装置に関するものである。

背景技術

従来から、改質原料を水蒸気改質して水素を主成分とする改質ガスを生成させる改質装置が知られている。上記改質ガスの利用用途の一つとして、燃料電池の発電燃料が挙げられるが、この場合、改質ガス中に含まれる一酸化炭素(CO)は燃料電池の電極の被毒物質となるため100ppm以下のレベルにまで除去されることが望まれる。そのために、特開平5-251104号に開示されているように、改質原料を水蒸気改質する工程の後に、ここで得られた改質ガスを水性シフト反応によりCO濃度を低減させる工程と、COを選択的に酸化してさらに低減させる工程を設けることにより、COの除去が行われている。しかしながら、従来では、上記3つの反応工程を別々の装置により行っていたために、改質システム全体としては大型化するものであった。また、各反応工程毎に反応熱を供給するための熱源がそれぞれ必要となるために、熱的な損失も大きい。したがって、従来の改質装置にあっては熱損失を抑えるとともに小型化が望まれるもの

THIS PAGE BLANK

であった。

これに対し、小型化を目的として改良された改質装置の従来例が特開平7-126001号に開示されている。この改質装置について説明すると、該改質装置は、燃料を燃焼させる燃焼部の上に、改質反応部とシフト反応部とCO酸化部がガス流れ方向に沿って直列的に順次配列された平板状の改質処理層と、燃焼部からの燃焼ガスが通る平板状の燃焼ガス流路層とが交互に配置されて立ち上る構造を有している。そして、この改質装置では、上記燃焼ガス流路層から上記3つの反応部が熱供給されることから、燃焼部の熱を上記3つの反応部で有効に利用するものであり、また、上記3つの反応部を合わせ持つことから小型化にも有効なものである。

しかしながら、上記従来例に係る改質装置は、各反応部の適切な温度制御ができないという欠点があった。すなわち、上記3つの反応部はいずれも触媒反応であり、これら各反応部で行われる反応にはそれぞれ要求される反応温度の範囲があることが知られている。例えば水蒸気改質反応の反応温度範囲は、改質原料の種類により異なるが、ブタン等の炭化水素系原料のときは概ね400～1000℃、好ましくは600～900℃であり、メタノール原料のときは概ね250～400℃である。一方、水性シフト反応やCO選択酸化反応の反応温度範囲は、改質原料の種類による違いはさほどなく、水性シフト反応では概ね200～350℃、好ましくは220～300℃であり、CO選択酸化反応では概ね100～250℃、好ましくは120～180℃である。総じて、改質反応部>シフト反応部>CO酸化部というように反応温度域は低くなる。したがって、各反応部はそれぞれ上記反応温度範囲に収まるように温度制御されることが必要となる。

しかしながら、上記従来例に係る改質装置では、上記改質反応部とシフト反応部が独立したセクションではなく、同一セクション内で連続してお

THIS PAGE BLANK

り、改質処理されるガスが温度低下するのに伴って反応形態が水蒸気改質反応から水性シフト反応へと移行することにより機能的に区別されるものとなっている。そのため、この改質装置は改質温度とシフト反応温度との差が少ないメタノールの水蒸気改質は効率よく行うことができても炭化水素の水蒸気改質では上記改質反応部からシフト反応部への移行部分で、要求される反応温度範囲から外れ、水蒸気改質反応の反応温度域が高いブタン等の炭化水素系原料では特に問題となる。また、上記改質処理層と燃焼ガス流路層とが交互に配置された積層構造となっていることから、同一の反応部であっても積層位置により温度のばらつきを生じ、特に外表面に近い位置では中心位置に比べて外気で冷やされるため温度差が大きくなるものであった。この温度ばらつきは、特に反応温度範囲の狭いCO酸化部にて問題となる。このように、各反応部において部分的に反応温度範囲から外れる部分があると、得られる改質ガスにおいて水素含有量の低下やCO濃度の低減レベルが不十分となるなどの懸念がある。

発明の開示

本発明は、上記の如き従来例の課題を解決するものであって、その目的とするところは、改質反応部とシフト反応部とCO酸化部を一体に備えることで小型化が可能であり、熱源の熱を有効利用でき、さらに各反応部の温度制御が良好に行える改質装置を提供することにある。

本発明に係る改質装置は、燃料ガスの燃焼により発熱する熱源を含み、この熱源から直接反応熱を得て改質原料を水蒸気改質し水素を主成分とする改質ガスを生成させる原料改質部と、この原料改質部で生成した改質ガス中に含まれるCOを水性シフト反応により低減させるシフト反応部と、このシフト反応部にて処理した後の改質ガス中に含まれるCOを酸化して

THIS PAGE BLANK (REV)

さらに低減させるCO酸化部と、をそれぞれ独立したセクションとして一体に備えている。そして、上記原料改質部とシフト反応部とCO酸化部は、上記シフト反応部及びCO酸化部が上記原料改質部の熱源からの伝熱により間接加熱されるように配置されている。

この改質装置では、上記3つの反応部、即ち原料改質部とシフト反応部とCO酸化部を一体に備えていることから、この装置単体でCO除去した改質ガスを得ることができる。従って、別途にCO除去工程を設ける必要がなく、システム全体として小型化が可能である。また、これら各反応部はそれぞれ独立したセクションであって、しかも上記原料改質部においては最も高温域が要求される水蒸気改質反応は熱源からの直接加熱下で行われる一方、これよりも低温域が要求されるシフト反応部及びCO酸化部は上記熱源からの伝熱により間接加熱されるように配置されているので、各反応温度域に応じた温度制御をすることができる。

本発明においては、上記原料改質部とシフト反応部とCO酸化部は、同心状に配置され、少なくとも上記CO酸化部が外周側に配置されると好ましいものである。すなわち、上記原料改質部とシフト反応部とCO酸化部の配置関係を同心状とすることにより、上記シフト反応部及びCO酸化部において、上記熱源からの伝熱量や外部への放熱量に同一反応部内で部分的な偏りを生じにくくなる。従って、上記シフト反応部及びCO酸化部は、それぞれ部分的な温度のばらつきが小さくなり、要求される反応温度域内に収まるように温度制御しやすくなる。そして、3つの反応部のうち最も低温域に温度制御されることが要求される上記CO酸化部を、少なくとも外周側に配置することで外部に放熱しやすくなり、その結果、低温域に温度制御しやすくなる。また、同心配置とすることで、装置全体としての小型化が行いやすくなる。

THIS PAGE BLANK

本発明において、上記原料改質部が、上記熱源として略筒状の燃焼室と、改質原料を水蒸気改質して水素を主成分とする改質ガスを生成させる改質反応部とを備えて構成されるものとしたとき、上記改質反応部は上記燃焼室に対し直接加熱されるように同心状に配置され、一方、上記シフト反応部と上記CO酸化部は上記燃焼室に対し間接加熱されるように同心状に配置されているとよい。ここで、上記燃焼室の略筒状形状とは、円筒に限らず、角筒も含むものである。また、上記燃焼室にて燃料を燃焼させる燃焼手段としては、特に限定されないが、例えばバーナーや燃焼触媒を用いる手法が挙げられる。

上記燃焼室と改質反応部との位置関係については、2つの態様がある。一つは上記改質反応部が上記燃焼室内に導入されて配置される場合（図23～27）であり、もう一つは上記改質反応部が上記燃焼室の外周に接して周設される場合（図1～22）である。これら2つの場合の違いは、前者の場合、上記改質反応部は周りから加熱されるのみで表面からの放熱がないのに対し、後者の場合、上記改質反応部の外周からの放熱がある点である。

上記燃焼室の中心には不燃性のコアを設ける（図19、11、14～17、21、22、24～26）ことが好ましい。すなわち上記コアを設けることにより、上記燃焼室内の燃焼ガスの流路は狭められ、その結果、燃焼ガスの流速が大きくなって上記改質反応部との熱交換効率が向上するからである。上記コアとしては、上記燃焼室の温度上昇を妨げないようにする観点から熱容量の小さいものが好ましく、例えば中空体が例示される。

また、本発明においては、上記シフト反応部及びCO酸化部を間接加熱する手法として、（1）上記燃焼室の外周から中間体を介して伝わる固体伝熱や輻射熱を利用する手法（図1～7、27）と、（2）上記燃焼室か

THIS PAGE BLANK

らでる燃焼排ガスの熱を利用する手法（図8～27）と、が挙げられる。

上記（1）の手法により上記シフト反応部及びCO酸化部を間接加熱する改質装置の一例として、上記燃焼室の外周に接して周設された上記改質反応部の外周に上記シフト反応部及びCO酸化部が周設されたものが挙げられる。

この改質装置では、上記改質反応部が上記中間体としての役割を果たすもので、上記燃焼室からの熱が上記改質反応部を介して減じられた後、上記シフト反応部及びCO酸化部に伝わる。特に上記改質反応部で行われる水蒸気改質反応は吸熱反応であることから、上記燃焼室からの熱は上記改質反応部にて消費されて減じられた後、上記シフト反応部及びCO酸化部に伝わることになる。また、この構成においては、上記燃焼室を中心としてその周囲に上記改質反応部、シフト反応部、CO酸化部が配置されることから、高さ方向の小型化に有利である。

また、上記改質反応部と上記シフト反応部及びCO酸化部との間には、伝熱調節機能を有する隔壁を設けることが好ましい。ここで、伝熱調節機能を有する隔壁とは、上記改質反応部の余熱が必要以上に高温のまま、その外側に位置する上記シフト反応部及びCO酸化部に直接伝わらないように、ある程度伝熱量を減じてシフト反応部及びCO酸化部において必要とされる温度域にまで伝熱温度を調節する機能を有する隔壁のことである。上記隔壁としては、例えば断熱材や空気層などが挙げられ、その材質や厚みを適宜調整することにより最も適した伝熱調節効果が得られるものである。この改質装置では、上記伝熱調節機能を有する隔壁により上記改質反応部からの伝熱量を調節できるので、シフト反応部及びCO酸化部の温度制御が行いやすいものとなる。

また、上記改質反応部と上記シフト反応部とを接続する流路は上記シフ

THIS PAGE BLANK

ト反応部及び上記ＣＯ酸化部の外側に迂回されていてもよい。上記改質反応部から出た直後の改質ガスは通常、上記シフト反応部の反応温度域よりも高温となるが、上記改質反応部と上記シフト反応部とを接続する流路を外側に迂回させることで放熱させることができ、適当な温度域にまで調節することができる。

また、上記改質反応部の温度分布に対応させて、該改質反応部の高温側に上記シフト反応部を配置し、低温側に上記ＣＯ酸化部を配置することが好ましい（図２参照）。

本発明において、上記（２）の手法により上記シフト反応部及びＣＯ酸化部を間接加熱するようにした改質装置の一例として、上記燃焼室から出る燃焼排ガスが直接流れる排気空間を上記燃焼室の同軸上方に隣接して備え、この排気空間の周囲に上記シフト反応部が周設され、このシフト反応部の周囲に上記ＣＯ酸化部が周設された構成のものが挙げられる（図８～２６参照）。

この改質装置では、上記排気空間は燃焼排ガスにより加熱され、上記シフト反応部には上記排気空間の周囲から伝熱され、さらにこのシフト反応部から上記ＣＯ酸化部に伝熱される。このとき、上記燃焼排ガスの温度は上記燃焼室の温度よりも低くなることから、上記シフト反応部の加熱温度は上記改質反応部よりも低温に温度制御され、さらに外側に位置する上記ＣＯ酸化部の加熱温度は上記シフト反応部よりも低温に温度制御される。従って、各反応部をそれぞれの反応温度域に合わせて温度制御することができるものである。

この場合、上記燃焼室と上記排気空間との間に外気を取り込むための空気取込部を設ける（図１２）ことが好ましい。すなわち、上記燃焼室から出た直後の燃焼排ガスは上記燃焼室に近い程度に高温であるため、上記空

THIS PAGE BLANK (00000)

気取込口から外気を取り込んで燃焼排ガスの温度を適宜冷やし、温度調節してから上記排気空間に送ることで、上記シフト反応部の加熱温度を調節できるからである。

またこの場合、上記排気空間を加熱する補助加熱手段（図16、17）を設けることが好ましい。上記補助加熱手段は、上記シフト反応部の加熱温度が低いときに、上記排気空間を加熱するのに使用でき、また、改質ガスの生成処理を行う初期段階において、上記シフト反応部を予め予熱するのにも使用できる。

またこの場合、上記排気空間内の燃焼排ガスを外部に排出する排気口に開閉手段が設けられ、一方、上記シフト反応部と上記CO酸化部の間に上記排気空間と分岐して連通する第1のダクトが介設され、上記CO酸化部の周囲に上記第1のダクトと連通する第2のダクトが周設された構成となってもよい（図21）。この改質装置では、上記開閉手段にて上記排気口を閉じることにより、上記排気空間内の燃焼排ガスは上記第1のダクトへと流れ、さらに第2のダクトへと流れるもので、このとき上記シフト反応部とCO酸化部は、第1のダクト及び第2のダクトを流れる燃焼排ガスによっても加熱されることになる。一方、上記排気口を開けると、上記排気空間の燃焼排ガスは該排気口から外部に排出され、第1のダクト及び第2のダクトにはほとんど流れなくなる。従って、上記開閉手段により上記排気口の開閉を行うことで、上記シフト反応部及びCO酸化部の温度調節が自在に行えるものである。

上記第2のダクトには、外気を取り込むための空気取込部を設けることが好ましい（図22）。この空気取込口を設けることにより、上記開閉手段により排気口を閉じた場合に、上記第2のダクト内に外気を取り込んでここを流れる燃焼排ガスの温度だけを冷やすことができるため、上記CO

THIS PAGE BLANK (cont.)

酸化部のより良好な温度制御が行えるようになる。

また、上記排気空間の中心には不燃性のコアを設けることが好ましい（図10、11、14、15）。この場合、上述した上記燃焼室内のコアの場合と同様の効果が、上記排気空間でも得られるものである。

本発明に係る改質装置では、上記改質反応部、シフト反応部、CO酸化部のうちの少なくともいずれかの表面に、該表面を構成する材料よりも熱伝導率が高い伝熱材を設けることが好ましい（図15）。即ち、上記各反応部はガス流れ方向に沿って温度差を生じる傾向があり、例えば上記改質反応部では吸熱反応であることから風下側が温度低下し、上記シフト反応部及びCO酸化部では発熱反応であることから風下側が温度上昇する傾向にある。この温度差を上記反応部の表面に設けた上記伝熱材が均一化する役割を果たすのである。

また、本発明に係る改質装置では、上記CO酸化部の外表面に放熱フィンを設けることもできる（図19、20）。上記放熱フィンが設けられていると、上記CO酸化部に上記燃焼室から間接的に供給される伝熱量が過剰となる場合、該放熱フィンから放熱して該CO酸化部の温度を反応温度域に収まるように温度制御することができる。

本発明において、上記（2）の手法により上記シフト反応部及びCO酸化部を間接加熱するようにした改質装置の他の例として、上記燃焼室から出る燃焼排ガスが直接流れるメイン排気空間と、このメイン排気空間内の燃焼排ガスを外部に直接排出するメイン排気口と、このメイン排気口を開閉する開閉手段を備え、一方、このメイン排気空間と分岐して連通し該メイン排気空間の周囲に周設された第1のダクトと、この第1のダクトと連通しその周囲に周設された第2のダクトとを備えており、上記第1のダクト内には上記シフト反応部が配置され、上記第2のダクト内には上記CO

THIS PAGE BLANK (CONT)

酸化部が配置された構成のものが挙げられる（図 23～26）。

この改質装置では、上記開閉手段により上記メイン排気口を閉じると、上記燃焼室からの燃焼排ガスは上記第1のダクトに流れ、さらに第2のダクトに流れ、この燃焼排ガスにより、上記第1のダクト内の上記シフト反応部、及び上記第2のダクト内の上記CO酸化部が加熱される。一方、上記メイン排気口を開けると、上記燃焼室からの燃焼排ガスは主に上記メイン排気空間を通過して上記メイン排気口から排出され、上記第1のダクト及び第2のダクトにはほとんど流れなくなる。このとき上記シフト反応部及びCO酸化部は主として上記メイン排気空間から伝わる輻射熱や固体伝熱、それとそれらの内部を流れる改質ガス自身が有する熱とにより加熱されることになり、上記改質反応部に比べて十分低温域に温度制御される。従って、この改質装置においては、改質ガスの生成を行う前の運転初期において、予め上記開閉手段により上記メイン排気口を閉じた状態で上記燃焼室にて燃焼を行うことで、上記改質反応部だけでなく、上記シフト反応部及びCO酸化部も予熱することができるものであり、定常運転時には、上記メイン排気口を開けた状態とすることで、各反応部の良好な温度制御が行える。

この改質装置において、上記第1のダクトに内部の燃焼排ガスを外部に排出するサブ排気口とこのサブ排気口を開閉する開閉手段を設けることもできる（図 21～26）。この場合、上記メイン排気口を開けた状態のときに上記サブ排気口を開けておくと、上記メイン排気空間との分岐部分から上記第1のダクトには僅かに燃焼排ガスが流れ上記サブ排気口から排出されるようになる。そして、この第1のダクト内を僅かに流れる燃焼排ガスは、上記シフト反応部を上記CO酸化部よりも幾分か高い温度域に加熱する働きをする。したがって、各反応部のより良好な温度制御が行えるよ

THIS PAGE BLANK

うになる。

また、上記シフト反応部、CO酸化部の少なくとも1つはコイル状に形成されていると好ましい(図23～26)。この場合、上記シフト反応部及びCO酸化部はコイル状であると燃焼排ガスにより加熱する際に、熱交換効率が良好なものとなる。

また、上記第2のダクトには外気を取り込むための空気供給路を設ける(図23～26)ことが好ましい。この場合、上記第2のダクトに上記空気供給路から外気を取り込んで上記CO酸化部の温度調節をすることができる。

本発明に係る改質装置では、上記原料改質部に改質原料及び水蒸気を供給する原料供給路の少なくとも一部を、上記原料改質部の熱源からの熱により予熱される位置に配置することが好ましい(図3～27)。

すなわち、上記原料供給路から上記原料改質部には最終的には改質原料及び水蒸気の混合気の状態で供給されるものであるが、上記原料供給路が予熱できるようになっていると、上記原料供給路内で水から水蒸気を発生させることが可能となることから、上記原料供給路への供給源からは水蒸気でなくても水の状態で供給することが可能となる。従って、別途に水蒸気発生装置等を設けることを省くことができるものであり、その結果、改質システム全体として小型化が図れる。また、上記原料供給路を予熱することで、予め改質原料及び水蒸気を水蒸気改質反応の反応温度域に近い温度にしておくことができるので、上記原料改質部での初期状態において改質触媒の温度を下げることなく直ちに改質反応を開始できるものとなる。

この場合、上記原料供給路を予熱する手法としては、特に限定されず、例えば上記原料供給路の少なくとも一部が上記3つの反応部うちの少なくともいずれかの表面に接して配置されていてもよく(図3～6、8～24、

THIS PAGE BLANK

26)、上記原料改質部の熱源からの燃焼排ガスと接する位置に配置されていても(図7)、或いは、上記原料改質部の熱源により直接加熱される位置に配置されていてもよい(図25、27)。

また本発明に係る改質装置においては、上記原料改質部の熱源が触媒燃焼により発熱するものである場合、該熱源の燃焼触媒を予熱するための予熱手段を設けることが好ましい(図18)。上記熱源が触媒燃焼による場合、燃焼触媒の温度がある程度まで上がらないと燃焼反応が起こらないが、上記予熱手段により予め燃焼触媒を予熱しておくことで燃焼開始初期に直ちに燃焼開始できるようになる。

本発明に係る改質装置は、水蒸気改質反応の反応温度範囲が高温域となる改質原料の場合、特に有効である。例えば、改質原料としてブタンを用いる場合、上記改質反応部は400～1000℃に、上記シフト反応部は200～350℃に、上記CO酸化部は100～250℃に温度制御される必要がある。このように上記改質反応部の反応温度域が高温域になると、上記シフト反応部及びCO酸化部のそれとの温度ギャップが大きくなってその温度制御が難しくなる。しかしながら本発明に係る改質装置は、上述したように、上記3つの反応部がそれぞれ独立したセクションとなっていて、上記改質反応部は熱源から直接加熱することから高温域で温度制御しやすく、一方、上記シフト反応部及びCO酸化部は熱源からの伝熱により間接加熱することから低温域でも温度制御しやすいものとなるからである。

図面の簡単な説明

図1は本発明の実施例1に係る改質装置を模式的に示す断面斜視図である。

図2は本発明の実施例2に係る改質装置を模式的に示す要部の断面図で

THIS PAGE BLANK (REV)

ある。

図 3 は本発明の実施例 3 に係る改質装置を模式的に示す要部の断面図である。

図 4 は本発明の実施例 4 に係る改質装置を模式的に示す要部の断面図である。

図 5 は本発明の実施例 5 に係る改質装置を模式的に示す断面図である。

図 6 は本発明の実施例 6 に係る改質装置を模式的に示す断面図である。

図 7 は本発明の実施例 7 に係る改質装置を模式的に示す要部の断面図である。

図 8 は本発明の実施例 8 に係る改質装置を模式的に示す断面図である。

図 9 は本発明の実施例 9 に係る改質装置を模式的に示す断面図である。

図 10 は本発明の実施例 10 に係る改質装置を模式的に示す断面図である。

図 11 は本発明の実施例 11 に係る改質装置を模式的に示す断面図である。

図 12 は本発明の実施例 12 に係る改質装置を模式的に示す断面図である。

図 13 は同実施例に係る改質装置の斜視図である。

図 14 は本発明の実施例 13 に係る改質装置を模式的に示す断面図である。

図 15 は本発明の実施例 14 に係る改質装置を模式的に示す断面図である。

図 16 は本発明の実施例 15 に係る改質装置を模式的に示す断面図である。

図 17 は本発明の実施例 16 に係る改質装置を模式的に示す断面図であ

THE 2000 ELECTION

る。

図 18 は本発明の実施例 17 に係る改質装置を模式的に示す断面図である。

図 19 は本発明の実施例 18 に係る改質装置を模式的に示す断面図である。

図 20 (A) (B) はそれぞれ同実施例に係る改質装置の変形例を示す要部の断面図である。

図 21 は本発明の実施例 19 に係る改質装置を模式的に示す断面図である。

図 22 は本発明の実施例 20 に係る改質装置を模式的に示す断面図である。

図 23 は本発明の実施例 21 に係る改質装置を模式的に示す断面図であって、(A) は始動時の状態を示し、(B) は定常運転の状態を示している。

図 24 は本発明の実施例 22 に係る改質装置を模式的に示す断面図である。

図 25 は本発明の実施例 23 に係る改質装置を模式的に示す断面図である。

図 26 は本発明の実施例 24 に係る改質装置を模式的に示す断面図である。

図 27 は本発明の実施例 25 に係る改質装置を模式的に示す断面図であって、(A) は始動時の状態を示し、(B) は定常運転の状態を示している。

発明を実施するための最良の形態

以下に、本発明に係る改質装置の実施形態について説明する。ここでは説明の便宜上、改質装置の上下方向を図面の紙面における上下方向と一致

THIS PERSON

させて、各構成を説明する。

実施例 1

まず、本発明の実施例 1 に係る改質装置について説明する。ここで、実施例 1～7 のグループには、主要部分に同様の構成を有する改質装置が示されており、実施例 1 はこれらの基本形となるものである。

実施例 1 に係る改質装置は、図 1 に示す如く、熱源として略筒状の燃焼室 1 を備え、その周囲には改質原料を水蒸気改質して水素を主成分とする改質ガスを生成させる改質反応部 2 が隣設されている。この改質反応部 2 の周囲には、この改質反応部 2 で生成した改質ガス中に含まれる CO を水性シフト反応により低減させるシフト反応部 3 と、このシフト反応部 3 にて処理した後の改質ガス中に含まれる CO を酸化してさらに低減させる CO 酸化部 4 が配置されている。上記改質反応部 2、シフト反応部 3、CO 酸化部 4 は、それぞれ独立のセクションとして同心配置となっている。

上記燃焼室 1 は、略円筒形に形成されていて該改質装置の中心部に配置されている。燃焼室 1 は軸方向を上下として上方にて開口し、下方には燃焼手段 9 としてバーナー 9 a を備えている。なお、燃焼室 1 は、円筒形に限らず角筒状であってもよく、また燃焼手段 9 としては他に触媒燃焼等の手段を用いることもできる。

上記改質反応部 2 は、燃焼室 1 の外周に沿って環状の層をなすガス流路内に改質触媒を充填し形成されたもので、燃焼室 1 から直接加熱されるようになっている。また、改質反応部 2 には改質原料及び水蒸気を供給するための原料供給路 6 が設けられている。実施例 1 においては、原料供給路 6 が改質反応部 2 の下端に接続されている。

上記改質触媒は、改質原料と水蒸気の混合気を高温下で接触させることで水素を主成分とする改質ガスを生成させる、いわゆる水蒸気改質反応を

THIS PAGE BLANK (CONT.)

起こすもので、例えば、Ni, Rh, Ru等の金属をアルミナやジルコニアなどからなる担体に担持させたものを用いることができる。改質反応部2では、改質触媒の粒子間の隙間を改質原料及び水蒸気の混合気を通り抜けることができるようになっており、このとき上記混合気は改質触媒に接触することにより水蒸気改質反応が行われ、水素を主成分とする改質ガスが生成する。この改質ガスには水素の他、二酸化炭素や一酸化炭素、メタン等が混合している。この水蒸気改質反応は吸熱反応であって、燃焼室1の熱により直接加熱されて反応熱が供給されるものである。因みに、この水蒸気改質反応は改質原料として炭化水素系ガスを用いた場合、一般に反応温度を約500℃以上とすると良好な反応が行えるものである。上記改質原料としては、気体のメタン、プロパン、ブタン等の炭化水素系のガスや、常温で液体のアルコール類やガソリン、灯油、ナフサ等といったものを用いることができる。因みに、原料ガスとしてブタンを用いた場合、上記水蒸気改質反応により、水素が約70%、二酸化炭素が約15%、一酸化炭素が約10%、その他メタン等が数%の濃度となって混合した改質ガスが得られる。この改質反応部2の加熱温度は、燃焼室1のバーナー9aの炎の大きさ等を適宜調節することで制御できるものである。

シフト反応部3及びCO酸化部4は、隔壁8を介して改質反応部2の外周に沿って設けられている。シフト反応部3は改質反応部2と連通し且つ改質反応部2の外周に沿って環状の層をなすガス流路のうちの風上側にシフト触媒を充填し形成されたもので、一方、CO酸化部4は同上ガス流路のうちの風下側に上記シフト反応部3とは間隔を隔ててCO酸化触媒を充填し形成されたものである。シフト反応部3とCO酸化部4を接続する接続部分には空気を取り込むための空気供給路5が設けられている。実施例1においては、シフト反応部3は改質反応部2の上方側外周に配置されて

THIS PAGE IS BLANK

それらの上端同士が連通しており、一方、CO酸化部4は改質反応部2の下方側外周に配置されて上端がシフト反応部3の下端と接続されている。CO酸化部4の下端にはCO除去された改質ガスが送り出される改質ガス送出路7が設けられている。

上記シフト触媒は、改質反応部2にて生成した改質ガス中に含まれるCOを水性シフト反応により低減させるものであって、例えば、Cu、Zn、Fe、Cr等をアルミナやジルコニアなどからなる担体に担持させたものを用いることができる。シフト反応部3では、改質反応部2にて生成した改質ガスがシフト触媒に接触することにより、該改質ガス中に含まれる一酸化炭素と水蒸気とが反応して水素と二酸化炭素となるシフト反応が行われ、これにより改質ガス中の一酸化炭素の大部分は除去され、濃度で1%程度にまで減少される。ここで、上記シフト反応は発熱反応であって、改質反応部2での水蒸気改質反応よりも低い温度で反応が行われるものである。因みに、このシフト反応の原料ガスとして炭化水素系ガスを用いた場合、反応温度は約200～350℃、好ましくは220～300℃の反応温度で行われる。

一方、CO酸化触媒は、シフト反応部3で処理後の改質ガスに残存するCOを選択的に酸化することにより低減させるものであって、例えば、Pt、Ru等をアルミナやジルコニアなどからなる担体に担持させたものを用いることができる。CO酸化部4では、シフト反応部3にてCOが減じられた改質ガスが、空気供給路5から取り込まれた空気（酸素）と混合された後に上記CO酸化触媒と接触して、COが選択的に酸化され二酸化炭素となって除去される。ここでは、改質ガス中のCO濃度はさらに減少され、100ppm以下程度まで減少される。ここで、上記CO酸化触媒による一酸化炭素の酸化反応は発熱反応であって、上記シフト反応よりも低

THIS PAGE BLANK (000710)

い温度域で反応が行われるものであり、因みに、その反応温度は約100～250℃、好ましくは120～180℃の範囲となるものである。

改質反応部2とシフト反応部3及びCO酸化部4との間に設けられた隔壁8は伝熱調節機能を有しており、すなわち、高温となる改質反応部2の余熱が必要以上に高温のまま、その外側に位置するシフト反応部3及びCO酸化部4に直接伝わらないように、ある程度伝熱を遮断してシフト反応部3及びCO酸化部4での反応温度域まで改質反応部2からの伝熱温度を調節する役割を果たすものである。この伝熱調節機能を有する隔壁5としては、例えば、公知の断熱材や中空層などが挙げられ、その材質や厚みを適宜調整することにより最も適した伝熱調節効果が得られるようにできるものである。

該改質装置では、燃焼室1を中心として外側に向かって改質反応部2と、シフト反応部3及びCO酸化部4を同心状に一体に備えているので、CO除去した改質ガスを得る改質システム全体として小型化が可能となるものである。また、燃焼室1からの熱は、高温環境下での吸熱反応となる水蒸気改質反応が行われる改質反応部2により消費され、その余熱が外側のシフト反応部3及びCO酸化部4に間接的に伝わるものであり、このように、燃焼部1からの熱は、改質反応部2、シフト反応部3、及びCO酸化部4の全てで有効利用されることから、熱損失を小さく抑えることができるものである。特に、改質反応部2、シフト反応部3及びCO酸化部4は同心配置であることから、熱源である燃焼室1に対して部分的に偏りのない良好な配置バランスとなり、同じ反応部内での温度ばらつきは小さいものとなる。さらに、改質反応部2からの伝熱は、隔壁5により適度な温度となるように伝熱温度が調節された後、改質反応部2よりも低温で反応が行われる外側のシフト反応部3及びCO酸化部4に伝わるので、シフト反応部

THIS PAGE BLANK

3 及び CO 酸化部 4 においては適切な反応温度で反応が行える。

実施例 2

次に実施例 2 に係る改質装置について説明する。実施例 2 に係る改質装置は、図 2 に示す如く、改質反応部 2 とシフト反応部 3 とが、シフト反応部 3 及び CO 酸化部 4 の外側に迂回する迂回路 10 により接続されている点で、実施例 1 とは異なっている。実施例 2 においては、シフト反応部 3 が改質反応部 2 の下方側外周に配置され、CO 酸化部 4 が改質反応部 2 の上方側外周に配置されており、上記迂回路 10 は改質反応部 2 の上端とシフト反応部 3 の下端とを接続し、改質ガス送出路 7 は CO 酸化部 4 の上端に設けられている。

この実施例 2 に係る改質装置では、改質反応部 2 からでた高温の改質ガスを、迂回路 10 で放熱してシフト反応部 3 での反応温度域としてから、シフト反応部 3 に送ることができるものであり、これにより、シフト反応部 3 での良好な反応が行えるものである。

また、シフト反応部 3 が改質反応部 2 の下方側外周に位置し、CO 酸化部 4 が改質反応部 2 の上方側外周に位置していることから、改質反応部 2 の温度分布に対応してシフト反応部 3 及び CO 酸化部 4 が位置したものとなっている。すなわち、改質反応部 2 においては、その下方側は燃焼室 1 のバーナー 9 に近い位置であることから高温側となり、且つ上方側はバーナー 9 から遠いことから低温側となるものである。ここで、前述したように、シフト反応部 3 の反応温度域は CO 酸化部 4 のそれよりも高い温度域にあることから、この場合、シフト反応部 3 及び CO 酸化部 4 を良好な温度に制御しやすくなるものである。

実施例 3

次に実施例 3 に係る改質装置について説明する。実施例 3 に係る改質装

THIS PAGE BLANK

置は、図 3 に示す如く、改質反応部 2 とシフト反応部 3 及び CO 酸化部 4 との間、すなわち隔壁 8 内に原料供給路 6 が上方から下方に向かって介在している点で実施例 1 とは異なっている。

実施例 3 に係る改質装置では、上記原料供給路 6 を通る改質原料及び水蒸気の混合気は、改質反応部 2 により予熱されてから改質反応部 2 に供給される。従って、改質原料及び水蒸気の混合気は改質反応部 2 に入ると速やかに反応温度域まで加熱され、改質反応部 2 での温度制御が行いやすくなる。また、原料供給路 6 には改質原料と共に水を給入することにより、該原料供給路 6 内で水蒸気を発生させることができることから、該改質装置とは別に水蒸気発生装置を設ける必要が無くなるものである。

実施例 4

次に実施例 4 に係る改質装置について説明する。実施例 4 に係る改質装置は、図 4 に示す如く、実施例 3 において、改質反応部 2、シフト反応部 3、CO 酸化部 4、及び原料供給路の配置を上下反対とした構成となっている。すなわち、シフト反応部 3 が改質反応部 2 の下方側外周に配置され、CO 酸化部 4 が改質反応部 2 の上方側外周に配置されており、原料供給路 6 が隔壁 8 内に下方から上方に向かって介在し改質反応部 2 の上端に接続されている。

該改質装置では、実施例 3 と同様に改質反応部 2 の熱により原料供給路 6 を予熱することができるものであり、また、実施例 2 と同様に、改質反応部 2 の温度分布に対応してシフト反応部 3 及び CO 酸化部 4 が位置したものとなっている。従って、該改質装置では各反応部のより良好な温度制御が行える。

実施例 5

次に実施例 5 に係る改質装置について説明する。実施例 5 に係る改質装

THIS PAGE BLANK

置は、図5に示す如く、実施例3において隔壁8内に介在する原料供給路6を改質反応部2の周囲にコイル状に巻き付けた構成となっている。この場合、原料供給路6の予熱を十分に行えるものであり、また、隔壁8と同様に伝熱調節する役割を果たすもので、すなわち、内部を流れる改質原料及び水蒸気の混合気が改質反応部2からの過剰な伝熱を吸収し、シフト反応部3及びCO酸化部4に伝わる伝熱温度が調節される。

実施例6

次に実施例6に係る改質装置について説明する。実施例6に係る改質装置は、図6に示す如く、実施例1において、原料供給路6をシフト反応部3及びCO酸化部4の外周にコイル状に巻き付けた構成となっている。この場合、シフト反応部3及びCO酸化部4の熱により原料供給路6を予熱することができるものであって、シフト反応部3及びCO酸化部4から外部に放出される廃熱を原料供給路6の予熱に利用できることから、熱源の熱を有効利用し、熱損失が小さいものとなる。

実施例7

次に実施例7に係る改質装置について説明する。実施例7に係る改質装置は、図7に示す如く、実施例1において、改質反応部2、シフト反応部3、CO酸化部4の配置を上下反対とし、原料供給路6の一部をコイル状にして燃焼室1内の上端部近傍に導入するとともに改質反応部2の上端部に接続した構成となっている。この場合、燃焼室1の燃焼排ガスにより原料供給路6を予熱することができるものであって、燃焼室1から燃焼排ガスとともに排出される廃熱を原料供給路6の予熱に利用できることから、熱源の熱を有効利用し、熱損失が小さいものとなる。

実施例8

次に実施例8に係る改質装置について説明する。ここで、実施例8～2

THIS PAGE BLANK

0のグループには、主要部分に同様の構成を有する改質装置が示されており、実施例8はこれらの基本形となるものである。

実施例8に係る改質装置は、図8に示す如く、中心部に円筒状の燃焼室1が軸方向を上下にして配置され、その周囲に接して改質反応部2が周設されている。燃焼室1の上方には該燃焼室1からの燃焼排ガスが上方へと流れる排気空間14が該燃焼室1と同軸上に隣接して設けられている。この排気空間14の周囲にはシフト反応部3が接して周設され、シフト反応部3の周囲には空隙層15を介してCO酸化部4が周設されている。

改質反応部2の下端には原料供給路6が接続されている。この原料供給路6は改質原料のみが供給される原料用パイプ6aと、水蒸気(水)が供給される水蒸気パイプ6bとが途中で合流して構成されている。上記水蒸気パイプ6bは、その一部が改質反応部2の外周に接して周設されており、改質反応部2の熱により予熱できるようになっている。

また、改質反応部2の上端とシフト反応部3の下端とは接続管12により接続されている。シフト反応部3の上端とCO酸化部4の上端とは接続管13により接続されている。この接続管13にはCO酸化部4にて必要となる空気を取り込むための空気供給路5が設けられている。CO酸化部4の下端には改質ガス送出路7が設けられている。

燃焼室1は内部に燃焼手段9として燃焼触媒9bが充填されている。この燃焼触媒9bとしては、Pt、Ru、Pd、Rh等を担体に担持させたもの等が使用できる。また、燃焼室1の下端には燃料ガスと燃焼用の空気を供給するための燃料供給路11が接続されている。この燃料供給路11は燃焼室1の入口に接する位置にホール11aを備えており、燃焼室1内に均一に燃料ガスを送り込めるようになっている。なお、燃焼室1においては、燃焼手段9としてバーナーを使用することもできるものである。

THIS PAGE BLANK WHEN

該改質装置の動作について説明する。燃料供給路 11 から燃料ガスと空気が燃焼室 1 に供給され、燃焼触媒 9b と接触して燃焼し発熱する。この燃焼室 1 で燃焼後の排ガスは排気空間 14 を通って外部に排出される。一方、原料供給路 6 からは改質原料と水蒸気の混合気が改質反応部 2 に供給される。このとき、水蒸気パイプ 6b には水の状態で供給されるが、この水は途中で改質反応部 2 の熱により予熱され水蒸気となって改質原料と混合される。改質原料は改質反応部 2 にて CO を含む改質ガスとなり、さらにシフト反応部 3、CO 酸化部 4 と順次通過して CO が除去された改質ガスとなり、改質ガス送出路 7 から送り出される。このとき、改質反応部 2 は燃焼室 1 から直接加熱されて最も高温に温度制御され、シフト反応部 3 は燃焼排ガスが流れる排気空間 14 から加熱されて改質反応部 2 よりも低温域に温度制御され、CO 酸化部 4 はシフト反応部 3 からの伝熱により加熱されシフト反応部より低温域に温度制御される。このように改質反応部 2 を直接加熱し、シフト反応部 3 及び CO 酸化部 4 を間接加熱することにより良好な温度制御が可能なものであり、またこれら反応部は同心配置となっていることから、温度ばらつきが少なくすむ。なお、CO 酸化部 4 には、外的に設けられるファンなどにより冷却風をあてるようにすることで、より一層、温度制御が行いやすくなる。

実施例 9

次に実施例 9 に係る改質装置について説明する。この改質装置は、図 9 に示す如く、実施例 8 において、燃焼室 1 内の中心部に不燃性のコア 16 が設けられた構成となっている。このコア 16 は中空となっており、熱容量が小さいものとなっている。このコア 16 を設けたことにより、燃焼室 1 内の燃焼ガスの流路は狭められ、その結果、燃焼ガスの流速が大きくなって改質反応部 2 との熱交換効率が向上する。また、改質反応部 2 が加熱さ

THIS PAGE BLANK

れるのは主に燃焼室 1 の内周付近を流れる燃焼ガスによるものであって、燃焼室 1 の中心部を流れる燃焼ガスは改質反応部 2 の加熱にあまり寄与することなく燃焼室 1 から排出される蓋然性が高いことから、このコア 1 6 が燃焼室 1 の中心部を占めて燃焼ガスの流れを燃焼室 1 の内周付近にすることは、熱損失を低減させることにもなる。

実施例 1 0

次に実施例 1 0 に係る改質装置について説明する。この改質装置は、図 1 0 に示す如く、実施例 8 において、排気空間 1 4 内の中心部に不燃性のコア 1 7 が設けられた構成となっている。このコア 1 7 は中空となっており、熱容量が小さいものとなっている。このコア 1 7 の役割は、上記実施例 9 で述べたものと同様であって、排気空間 1 4 内の燃焼排ガスの流路を狭め、その結果、燃焼ガスの流速を大きくしてシフト反応部 3 との熱交換効率を向上させる働きをする。また、シフト反応部 3 の加熱に対し寄与の少ない排気空間 1 4 の中心部に燃焼ガスが流れないようにして熱損失を低減させるものである。

実施例 1 1

次に実施例 1 1 に係る改質装置について説明する。この改質装置は、図 1 1 に示す如く、実施例 8 において、燃焼室 1 及び排気空間 1 4 の中心部にそれぞれコア 1 6、1 7 を設けた構成となっている。この改質装置では、実施例 9 と実施例 1 0 で述べた相乗効果が得られる。

実施例 1 2

次に実施例 1 2 に係る改質装置について説明する。この改質装置は、図 1 2、図 1 3 に示す如く、実施例 8 において、燃焼室 1 と排気空間 1 4 との間に外気を取り込むための空気取込部 1 8 が設けられた構成となっている。詳しく説明すると、この空気取込部 1 8 は燃焼室 1 と排気空間 1 4 の

THIS PAGE ON FILE 633-60

接続部の周囲に環状流路 18 b と、上記接続部に環状に複数形成された開口部 18 a とを有しており、空気取込部 18 から取り込まれた空気は環状流路 18 b から上記接続部の周囲全周にまわり環状に複数形成された各開口部 18 a から均一に燃焼排ガスの流路に取り込まれる。この場合、燃焼室 1 からでた直後の高温の燃焼排ガスを、空気取込口 18 から外気を取り込んで燃焼排ガスの温度を適宜冷やし、温度調節してから排気空間 14 に送ることで、シフト反応部 3 の加熱温度を調節できる。なお、図 13 の斜視図において、11 b は燃料供給路 11 に燃料ガスのみを取り込む燃料パイプ、11 c は燃料供給路 11 に燃焼用の空気を取り込むための空気管である。また、50 は改質反応部 2 に熱電対等の温度検知手段を挿入するための挿入口、51 は CO 酸化部 4 に熱電対等の温度検知手段を挿入するための熱電対挿入口、52 はシフト反応部 3 に熱電対等の温度検知手段を挿入するための熱電対挿入口、53 は改質触媒の充填口である。

実施例 13

次に実施例 13 に係る改質装置について説明する。この改質装置は、図 14 に示す如く、実施例 12 において、燃焼室 1 及び排気空間 14 の中心部にそれぞれコア 16、17 を設けた構成となっている。この場合、実施例 11 と実施例 12 で述べた相乗効果が得られる。

実施例 14

次に実施例 14 に係る改質装置について説明する。この改質装置は、図 15 に示す如く、実施例 11 において、改質反応部 2、シフト反応部 3、CO 酸化部 4 の表面に、該表面を構成する材料よりも熱伝導率が高い伝熱材 19 がそれぞれ設けられた構成となっている。この伝熱材 19 は、各反応部においてガス流れ方向の温度分布を均一化する働きをするものである。即ち、上記各反応部はガス流れ方向に沿って温度差を生じる傾向があり、

THIS PAGE BLANK COPY

例えば改質反応部 2 では吸熱反応であることから風下側が温度低下し、シフト反応部 3 及び CO 酸化部 4 では発熱反応であることから風下側が温度上昇する傾向にある。この温度差を上記反応部の表面に設けた伝熱材 19 が熱伝導により均一化する役割を果たすのである。上記反応部の表面材料は、それ自身が高熱伝導率であればよいが、加熱下で使用されることから耐熱性が要求され、その他、耐食性や耐久性も要求されることから、これらを総合的に勘案して、例えばステンレスなどが使用されるものであり、これに対し、伝熱材 19 としては銅やアルミニウムなどが使用される。これらはステンレスよりも耐熱性や強度で劣るものの、熱伝導率が優れている。

実施例 15

次に実施例 15 に係る改質装置について説明する。この改質装置は、図 16 に示す如く、実施例 12 において、燃焼室 1 内の中心部にコア 16 が設けられ、燃焼室 1 と排気空間 14 の接続部内には排気空間 14 を加熱する補助加熱手段としてバーナー 20 が設けられた構成となっている。図中、21 はバーナー 20 の着火装置である。このバーナー 20 は、シフト反応部 3 の加熱温度が低いときに、排気空間 14 を加熱するのに使用でき、また、改質ガスの生成を行う初期段階において、シフト反応部 3 を予め予熱するのに使用できる。

実施例 16

次に実施例 16 に係る改質装置について説明する。この改質装置は、図 17 に示す如く、実施例 15 において、さらに排気空間 14 内に燃焼触媒 22 の充填部を備え、排気空間 14 の入口に燃焼触媒からなる触媒ネット 23 が設けられた構成となっている。この改質装置では、バーナー 20 を実施例 15 と同様の使用方法ができるほか、バーナー 20 の炎により触媒

THIS PAGE BLANK

ネット 23 や燃焼触媒 22 を初期加熱しておいて、これらを排気空間 14 の補助加熱手段として使用できる。なお、燃焼触媒 22 での燃焼には、バーナー 20 や空気取込口 18 から供給される燃料と燃焼室 1 からの燃焼排ガス中に残存する酸素や空気取込部 18 から取り入れる空気が使われる。

次に実施例 17 に係る改質装置について説明する。この改質装置は、図 18 に示す如く、実施例 8 において、燃焼室 1 内の燃焼触媒 9b を予熱するための予熱手段として、燃焼室 1 の入口に燃焼触媒からなる触媒ネット 25 が設けられ、燃料供給路 6 に着火装置 24 が設けられた構成となっている。燃焼室 1 の発熱源が触媒燃焼による場合、燃焼触媒 9b の温度がある程度まで上がらないと燃焼反応は起こらないが、上記着火装置 24 により燃料ガスに着火して、比較的加熱されやすい触媒ネット 25 により燃焼反応を開始して予め燃焼触媒 9b を予熱しておくことで燃焼開始初期に直ちに燃焼開始できるようになる。

実施例 18

次に実施例 18 に係る改質装置について説明する。この改質装置は、図 19 に示す如く、実施例 8 において、CO 酸化部 4 の外周に冷却フィン 26 が設けられた構成となっている。この場合、各反応部のうち最も低温域の反応温度が要求される CO 酸化部 4 の温度制御を、上記冷却フィン 26 からの放熱により行うことができる。このとき、冷却フィン 26 からの放熱量はフィンの数や長さ、或いは冷却風のあて方等で調節することができる。また、図 20 (A) (B) に示すように、冷却フィン 26 の高さを CO 酸化部 4 のガス流れ方向に沿って変化させることで、CO 酸化部 4 内の温度分布を是正することもできる。

実施例 19

次に実施例 19 に係る改質装置について説明する。この改質装置は、図

THIS PAGE BLANK (8910)

21に示す如く、実施例12において、排気空間14内の燃焼排ガスを外部に排出する排気口27に開閉手段として蓋体28が設けられ、一方、シフト反応部3とCO酸化部4の間に排気空間14と分岐して連通する第1のダクト29が介設され、CO酸化部4の周囲に第1のダクト29と連通する第2のダクト30が周設された構成となっている。第1のダクト29は排気空間14の上端部と連通しており、第2のダクト30の下端部が第1のダクト29の下端部と連通している。第2のダクト30の上端には外部に開口し排気できるようになっている。

この改質装置では、蓋体28にて排気口27を閉じることにより、排気空間14内の燃焼排ガスは第1のダクト29へと流れ、さらに第2のダクト30へと流れるもので、このときシフト反応部3とCO酸化部4は、第1のダクト29及び第2のダクト30を流れる燃焼排ガスによっても加熱されることになる。一方、蓋体28を開け排気口27を開放すると、排気空間14の燃焼排ガスは該排気口27から外部に排出され、第1のダクト29及び第2のダクト30にはほとんど流れなくなる。従って、蓋体28により排気口27の開閉を行うことで、シフト反応部3及びCO酸化部4の温度調節が自在に行えるものである。

実施例20

次に実施例20に係る改質装置について説明する。この改質装置は、図22に示す如く、実施例19において、第2のダクト30に外気を取り込むための空気取込部31が設けられた構成となっている。この空気取込部31は、第1のダクト29と第2のダクト30の連通部分に開口し外気を供給できるようになっている。この場合、空気取込部31から外気を第2のダクト30に取り込んで流すことで、CO酸化部4を冷却しその温度制御が行えるものである。

THIS PAGE BLANK (12/7/79)

実施例 2 1

次に実施例 2 1に係る改質装置について説明する。ここで、実施例 2 1～2 4のグループには、主要部分に同様の構成を有する改質装置が示されており、実施例 2 1はこれらの基本形となるものである。

実施例 2 1に係る改質装置は、図 2 3 (A) (B) に示す如く、円筒状の燃焼室 1 が軸方向を上下にして配置され、この燃焼室 1 内にコイル状に形成された改質反応部 2 が同心状に導入されている。燃焼室 1 の上方には、該燃焼室 1 から出る燃焼排ガスを直接外部に直接排出するメイン排気口 3 6 が設けられ、このメイン排気口 3 6 には開閉手段として第一の蓋体 3 7 が設けられている。メイン排気空間 3 2 の周囲には、該メイン排気空間 3 2 と分岐して連通する第 1 のダクト 3 3 が周設され、この第 1 のダクト 3 3 の周囲には該第 1 のダクト 3 3 と連通する第 2 のダクト 3 4 が周設されている。第 1 のダクト 3 3 内にはシフト反応部 3 が配置され、第 2 のダクト 3 4 内には CO 酸化部 4 が配置された構成となっている。

燃焼室 1 は内部に燃焼手段 9 として燃焼触媒 9 b が充填されている。また、燃焼室 1 の下端には燃料ガスと燃焼用の空気を供給するための燃料供給路 1 1 が接続されている。この燃料供給路 1 1 は燃焼室 1 の入口に接する位置にホール 1 1 a を備えており、燃焼室 1 内に均一に燃料ガスが送り込めるようになっている。なお、燃焼室 1 においては、燃焼手段 9 としてバーナーを使用することもできるものである。

改質反応部 2 はコイル状に形成されたパイプ内に改質触媒を充填し形成されていて、改質反応部 2 の上側端部が燃焼室 1 上部から外部に導出され、原料供給路 6 と接続されている。この原料供給路 6 は改質原料のみが供給される原料用パイプ 6 a と、水蒸気 (水) が供給される水蒸気パイプ 6 b とが途中で合流して構成されている。上記水蒸気パイプ 6 b は、その一部

THIS PAGE BLANK (CPM)

が燃焼室 1 の外周に接して周設されており、燃焼室 1 の熱により予熱できるようにになっている。また、改質反応部 2 の下側端部は燃焼室 1 下部にて外部に導出され、該改質反応部 2 とシフト反応部 3 を連結する接続管 1 2 に接続されている。

シフト反応部 3 はコイル状に形成されたパイプ内にシフト触媒を充填して形成されており、第 1 のダクト 3 3 内に下から上へと巻き上げるようにして導入されている。上記接続管 1 2 とはシフト反応部 3 の下側端部が接続されている。

CO 酸化部 4 はコイル状に形成されたパイプ内に CO 酸化触媒を充填して形成されており、第 2 のダクト 3 4 内に上から下へと巻き上げるようにして導入されている。CO 酸化部 4 の上側端部はシフト反応部 3 の上側端部と接続管 1 3 により接続されている。この接続管 1 3 には CO 酸化部 4 にて必要となる空気を取り込むための空気供給路 5 が設けられている。CO 酸化部 4 の下側端部には外部に導出された改質ガス送出路 7 と接続されている。

第 1 のダクト 3 3 は、その下端部にてメイン排気空間 3 2 と連通し、上端部にて第 2 のダクト 3 4 と連通している。また、第 1 のダクト 3 3 の上端には内部の燃焼排ガスを外部に排出するサブ排気口 3 9 が設けられている。第 2 のダクト 3 4 の外周にはさらに第 3 のダクト 3 5 が形成されており、第 2 のダクト 3 4 と第 3 のダクト 3 5 は下端部にて連通している。これら第 2 のダクト 3 4 及び第 3 のダクト 3 5 は、共に上端が開口している。第 2 のダクト 3 4 の下端には外気を取り込むための空気供給路 4 0 が設けられている。

メイン排気空間 3 2 上端のメイン排気口 3 6 は、上記第 1 ～ 3 のダクトの上端よりも一段低くなっている。また該改質装置の上端には、メイン排

THIS PAGE BLANK (REF)

気口 3 6 の上方を含めて上記第 1 及び第 2 のダクトの上端に跨って開閉自在に封する第 2 の蓋体 3 8 が設けられている。

この改質装置では、図 2 3 (A) に示す如く、第 1 の蓋体 3 7 及び第 2 の蓋体 3 8 を同時に閉じることにより、メイン排気口 3 6、サブ排気口 3 9、及び第 2 のダクト 3 4 上端の開口部が塞がる。この状態で燃焼室 1 内を燃焼させると、燃焼室 1 からの燃焼排ガスは第 1 のダクト 3 3 に入って下から上に向かって流れ、第 1 のダクト 3 3 の上端部にて第 2 のダクト 3 4 に入り下向きに流れ、さらに第 2 のダクト 3 4 の下端部にて第 3 のダクトに入り上向きに流れて、外部に排出される。このとき、改質反応部 2 は燃焼室 1 内にて高温の燃焼ガス中に曝されて加熱され、この燃焼室 1 から出た燃焼排ガスにより、第 1 のダクト 3 3 内のシフト反応部 3、及び第 2 のダクト 3 4 内の CO 酸化部 4 が加熱される。このようにして各反応部は予熱される。

次に、図 2 3 (B) に示す如く、第 1 の蓋体 3 7 及び第 2 の蓋体 3 8 を開けてメイン排気口 3 6、サブ排気口 3 9、及び第 2 のダクト 3 4 上端の開口部を開放すると、燃焼室 1 からの燃焼排ガスは主にメイン排気空間 3 2 を通ってメイン排気口 3 6 から排出され、第 1 のダクト 3 3 には上記燃焼排ガスが僅かに流れてサブ排気口 3 9 から排出され、第 2 のダクト 3 4 にはほとんど流れなくなる。このときシフト反応部 3 は、僅かに流れる燃焼排ガスと、メイン排気空間 3 2 から伝わる輻射熱や固体伝熱、それとそその内部を流れる改質ガス自身が有する熱とにより加熱されることになる。従って、シフト反応部 3 は改質反応部 2 よりも低温域に温度制御される。一方、CO 酸化部 4 はシフト反応部 3 から伝わる輻射熱や固体伝熱、それとそれらの内部を流れる改質ガス自身が有する熱とにより加熱されることになる。この CO 酸化部 4 は、燃焼排ガスにより加熱されない上に上記輻

THIS PAGE BLANK (USPTO)

射熱や固体伝熱も弱くなることから、シフト反応部 3 よりも低温域に温度制御されることになる。この CO 酸化部 4 をさらに低温域に温度制御したいときには、空気供給路 40 から外気を第 2 のダクト 34 に流すとよい。なお、第 1 の蓋体 37、第 2 の蓋体 38 の開閉のタイミングは任意に設定できるようにしている。

このように、該改質装置においては、改質ガスの生成を行う前の運転初期において、予め第 1 の蓋体 37 及び第 2 の蓋体 38 を閉じた状態で燃焼室 1 にて燃焼を行うことで、改質反応部 2 だけでなく、シフト反応部 3 及び CO 酸化部 4 も予熱することができるものであり、定常運転時には、第 1 の蓋体 37 及び第 2 の蓋体 38 を開けた状態とすることで、各反応部の良好な温度制御が行える。

実施例 2 2

次に実施例 2 2 に係る改質装置について説明する。この改質装置は、図 2 4 に示す如く、実施例 2 1 において、燃焼室 1 内の中心部に不燃性のコア 16 が設けられた構成となっている。このコア 16 の存在により、燃焼室 1 内はガス流路が狭められて流速が増し、改質反応部 2 と燃焼ガスとの熱交換効率が向上したものとなる。また、燃焼室 1 においては、燃焼触媒 9 b が下側部分のみに充填されている。すなわち、燃焼室 1 全体に燃焼触媒 9 b を充填しなくても燃焼反応は十分進行するものであり、過剰な燃焼触媒 9 b を除くことで燃焼ガスの圧力損失を低減できるものである。

実施例 2 3

次に実施例 2 3 に係る改質装置について説明する。この改質装置は、図 2 5 に示す如く、実施例 2 1 において、燃焼室 1 内の中心部に中空のコア 16 が設けられ、このコア 16 内を原料供給路 6 として改質反応部 2 に改質原料と水蒸気が供給できる構成となっている。この場合、改質原料と水

THIS PAGE BLANK (CS70)

蒸気をコア16内にて予熱できるものであり、またコア16内にて水蒸気発生させることもできる。

実施例24

次に実施例24に係る改質装置について説明する。この改質装置は、図26に示す如く、実施例22において、コア16内を燃料供給路11として燃料及び燃焼用の空気を燃焼室1の燃焼触媒9bに供給できる構成となっている。この場合、燃料及び燃焼用の空気を予熱してから燃焼室1の燃焼触媒9bに供給できるので、燃焼触媒9による燃焼反応をより良好に行うことができる。

実施例25

次に実施例25に係る改質装置について説明する。この改質装置は、図27(A)(B)に示す如く、円筒状の燃焼室1が軸方向を上下にして配置され、この燃焼室1内にコイル状に形成された改質反応部2が同心状に導入されている。燃焼室1の上方には、該燃焼室1から出る燃焼排ガスを直接外部に直接排出するメイン排気口41が設けられ、このメイン排気口41には開閉手段として蓋体42が設けられている。燃焼室1の周囲には該燃焼室1の側壁上部にて連通する第1のダクト43が周設され、この第1のダクト43の周囲には該第1のダクト43の下端部と連通する第2のダクト44が周設されている。第1のダクト43内にはコイル状のシフト反応部3が配置され、第2のダクト44内にはコイル状のCO酸化部4が配置された構成となっている。

燃焼室1は内部に燃焼手段9として燃焼触媒9bが充填されている。また、燃焼室1の下端には燃料ガスと燃焼用の空気を供給するための燃料供給路11が接続されている。この燃料供給路11は燃焼室1の入口に接する位置にホール11aを備えており、燃焼室1内に均一に燃料ガスが送り

THIS PAGE BLANK (USPTO)

込めるようになっている。なお、燃焼室 1 においては、燃焼手段 9 としてバーナーを使用することもできるものである。

改質反応部 2 はコイル状に形成されたパイプ内に改質触媒を充填し形成されていて、改質反応部 2 の上側端部が燃焼室 1 上部から外部に導出され、原料供給路 6 と接続されている。この原料供給路 6 は改質原料のみが供給される原料用パイプ 6 a と、水蒸気（水）が供給される水蒸気パイプ 6 b とが途中で合流して構成されている。上記水蒸気パイプ 6 b は、その一部が燃焼室 1 の外周に接して周設されており、燃焼室 1 の熱により予熱できるようになっている。また、改質反応部 2 の下側端部は、燃焼室 1 の中心部を通して燃焼室 1 の上側から導出される接続管によりシフト反応部 3 の上端部と接続されている。

シフト反応部 3 はコイル状に形成されたパイプ内にシフト触媒を充填して形成されており、第 1 のダクト 4 3 内に上から下へと巻き下げるようにして導入されている。

CO 酸化部 4 はコイル状に形成されたパイプ内に CO 酸化触媒を充填して形成されており、第 2 のダクト 4 4 内に下から上へと巻き上げるようにして導入されている。CO 酸化部 4 の下側端部はシフト反応部 3 の下側端部と接続管により接続されている。上記接続管には CO 酸化部 4 にて必要となる空気を取り込むための空気供給路 5 が設けられている。CO 酸化部 4 の上側端部は外部に導出された改質ガス送出路 7 に接続されている。

第 2 のダクト 4 4 の下端には外気を取り込むための空気供給路 4 5 が設けられている。

この改質装置では、図 2 7 (A) に示す如く、蓋体 4 2 を閉めてメイン排気口 4 1 を塞ぐと、この状態で燃焼室 1 内を燃焼させると、燃焼室 1 からの燃焼排ガスは第 1 のダクト 4 3 に入って上から下へと流れ、さらに第

THIS PAGE BLANK (USPTO)

2のダクト44に入って上向きに流れて、外部に排出される。このとき、改質反応部2は燃焼室1内にて高温の燃焼ガス中に曝されて加熱され、この燃焼室1から出た燃焼排ガスにより、第1のダクト43内のシフト反応部3、及び第2のダクト44内のCO酸化部4が加熱される。このようにして各反応部は予熱される。

次に、図27(B)に示す如く、蓋体42を開いて排気口41を開放すると、燃焼室1からの燃焼排ガスは主にメイン排気口41から排出され、第1のダクト43及び第2のダクト44にはほとんど流れなくなる。このときシフト反応部3は、燃焼室1から伝わる輻射熱や固体伝熱、それとその内部を流れる改質ガス自身が有する熱とにより加熱されることになる。従って、シフト反応部3は改質反応部2よりも低温域に温度制御される。一方、CO酸化部4はシフト反応部3や第1のダクト43から伝わる輻射熱や固体伝熱、それとその内部を流れる改質ガス自身が有する熱とにより加熱されることになる。このCO酸化部4は、シフト反応部3よりも上記輻射熱や固体伝熱が弱くなることから、シフト反応部3よりも低温域に温度制御されることになる。このCO酸化部4をさらに低温域に温度制御したいときには、空気供給路45から外気を第2のダクト44に流すとよい。

このように、該改質装置においては、改質ガスの生成を行う前の運転初期において、予め第1の蓋体41を閉じた状態で燃焼室1にて燃焼を行うことで、改質反応部2だけでなく、シフト反応部3及びCO酸化部4も予熱することができるものであり、定常運転時には、第1の蓋体41を開いた状態とすることで、各反応部の良好な温度制御が行える。

産業上の利用可能性

本発明に係る改質装置は、例えば、燃料電池の発電燃料として改質ガス

THIS PAGE BLANK (10/20)

を提供するのに有用である。即ち、該改質装置では、各反応部の温度制御が良好に行えることからCO濃度が十分に低減された良質な改質ガスを製造できるからである。特に、各反応部を一体に備えていることから小型化する設計が容易であり、燃料電池システムの小型化に有効なものである。

THIS PAGE BLANK

請 求 の 範 囲

1. 燃料ガスの燃焼により発熱する熱源を含み、この熱源から直接反応熱を得て改質原料を水蒸気改質し水素を主成分とする改質ガスを生成させる原料改質部と、この原料改質部で生成した改質ガス中に含まれるCOを水性シフト反応により低減させるシフト反応部と、このシフト反応部にて処理した後の改質ガス中に含まれるCOを酸化してさらに低減させるCO酸化部とをそれぞれ独立したセクションとして一体に備えており、上記原料改質部とシフト反応部とCO酸化部は、上記シフト反応部及びCO酸化部が上記原料改質部の熱源からの伝熱により間接加熱されるように配置されている、改質装置。
2. 上記原料改質部とシフト反応部とCO酸化部は、同心状に配置されており、少なくとも上記CO酸化部が外周側に配置されている、請求項1記載の改質装置。
3. 上記原料改質部が、上記熱源として略筒状の燃焼室と、改質原料を水蒸気改質して水素を主成分とする改質ガスを生成させる改質反応部とを備えて構成されており、上記改質反応部、上記シフト反応部、及び上記CO酸化部が、上記燃焼室と同心状に配置されている、請求項2記載の改質装置。
4. 上記改質反応部が上記燃焼室内に導入されて同心状に配置されている、請求項3記載の改質装置。
5. 上記改質反応部が上記燃焼室の外周に接して周設されている、請求項3記載の改質装置。
6. 上記燃焼室の中心に不燃性のコアが設けられている、請求項3乃至5のいずれかに記載の改質装置。

THIS PAGE BLANK (USPO)

7. 上記改質反応部の外周に上記シフト反応部及びCO酸化部が周設されている、請求項5又は6記載の改質装置。

8. 上記改質反応部と上記シフト反応部及びCO酸化部との間に、伝熱調節機能を有する隔壁が設けられている、請求項7記載の改質装置。

9. 上記改質反応部と上記シフト反応部とを接続する流路が上記シフト反応部及び上記CO酸化部の外側に迂回している、請求項7又は8記載の改質装置。

10. 上記改質反応部の温度分布に対応させて、該改質反応部の高温側に上記シフト反応部が配置され、低温側に上記CO酸化部が配置されている、請求項7乃至9のいずれかに記載の改質装置。

11. 上記原料改質部の熱源から出る燃焼排ガスにより加熱される位置に、上記シフト反応部とCO酸化部とがそれぞれ配置されている、請求項1乃至6のいずれかに記載の改質装置。

12. 上記燃焼室から出る燃焼排ガスが直接流れる排気空間を上記燃焼室の同軸上方に隣接して備えており、この排気空間の周囲に上記シフト反応部が周設され、このシフト反応部の周囲に上記CO酸化部が周設されている、請求項3乃至6のいずれかに記載の改質装置。

13. 上記燃焼室と上記排気空間との間に外気を取り込むための空気取込部が設けられている、請求項12記載の改質装置。

14. 上記排気空間を加熱する補助加熱手段が設けられている、請求項12又は13記載の改質装置。

15. 上記排気空間内の燃焼排ガスを外部に排出する排気口とこの排気口を開閉する開閉手段が設けられる一方、上記排気空間から分岐してシフト反応部とCO酸化部の間に介在する第1のダクトと、この第1のダクトと連通し上記CO酸化部の周囲に周設された第2のダクトとを備えている、

THIS PAGE BLANK (USPTO)

請求項12乃至14のいずれかに記載の改質装置。

16. 上記第1のダクトに外気を取り込むための空気取込部が設けられている、請求項15記載の改質装置。

17. 上記排気空間の中心に不燃性のコアが設けられている、請求項12乃至16のいずれかに記載の改質装置。

18. 上記改質反応部、シフト反応部、CO酸化部のうちの少なくともいずれかの表面に、該表面を構成する材料よりも熱伝導率が高い伝熱材が設けられている、請求項3乃至17のいずれかに記載の改質装置。

19. 上記CO酸化部の外表面に放熱フィンが設けられている、請求項3乃至18のいずれかに記載の改質装置。

20. 上記燃焼室から出る燃焼排ガスが直接流れるメイン排気空間と、このメイン排気空間内の燃焼排ガスを外部に直接排出するメイン排気口と、このメイン排気口を開閉する開閉手段を備える一方、このメイン排気空間と分岐して連通し該メイン排気空間の周囲に周設された第1のダクトと、この第1のダクトと連通しその周囲に周設された第2のダクトとを備えており、上記第1のダクト内には上記シフト反応部が配置され、上記第2のダクト内には上記CO酸化部が配置されている、請求項3乃至6のいずれかに記載の改質装置。

21. 上記第1のダクトに内部の燃焼排ガスを外部に排出するサブ排気口とこのサブ排気口を開閉する開閉手段が設けられている、請求項20記載の改質装置。

22. 上記改質反応部、シフト反応部、CO酸化部の少なくとも1つはコイル状に形成されている、請求項20又は21記載の改質装置。

23. 上記第2のダクトに外気を取り込むための空気供給路が設けられている、請求項20乃至22のいずれかに記載の改質装置。

THIS PAGE BLANK (8970)

24. 上記原料改質部に改質原料及び水蒸気を供給する原料供給路の少なくとも一部が、上記原料改質部の熱源からの熱により予熱される位置に配置されている、請求項1乃至23のいずれかに記載の改質装置。

25. 上記原料供給路の少なくとも一部が、上記原料改質部、シフト反応部、CO酸化部の少なくともいずれかの表面に接して配置されている、請求項24記載の改質装置。

26. 上記原料供給路の少なくとも一部が、上記原料改質部の熱源からの燃焼排ガスと接する位置に配置されている、請求項24記載の改質装置。

27. 上記原料供給路の少なくとも一部が、上記原料改質部の熱源により直接加熱される位置に配置されている、請求項24記載の改質装置。

28. 上記原料改質部の熱源に燃料を供給する燃料供給路の少なくとも一部は、該熱源の熱により予熱される位置に配置されている、請求項1乃至27のいずれかに記載の改質装置。

29. 上記原料改質部の熱源が触媒燃焼により発熱するものであって、該熱源の燃焼触媒を予熱するための予熱手段が設けられている、請求項1乃至28のいずれかに記載の改質装置。

30. 燃料ガスの燃焼により発熱する燃焼部と、改質原料を水蒸気改質し水素を主成分とする改質ガスを生成させる改質反応部と、この原料改質部で生成した改質ガス中に含まれるCOを水性シフト反応により低減させるシフト反応部と、このシフト反応部にて処理した後の改質ガス中に含まれるCOを酸化してさらに低減させるCO酸化部と、をそれぞれ独立したセクションとして一体に備えており、上記燃焼部の直接加熱により上記改質反応部が400～1000℃となるように加熱制御され、一方、上記燃焼部からの伝熱による間接加熱により上記シフト反応部は200～350℃となるように加熱制御され、上記CO酸化部は100～250℃となる

THIS PAGE BLANK (USFTO)

ように加熱制御される、改質装置。

THIS PAGE BLANK (USPTO)

要 約 書

本発明に係る改質装置は、燃料ガスの燃焼により発熱する熱源を含み、この熱源から直接反応熱を得て改質原料を水蒸気改質し水素を主成分とする改質ガスを生成させる原料改質部と、この原料改質部で生成した改質ガス中に含まれるCOを水性シフト反応により低減させるシフト反応部と、このシフト反応部にて処理した後の改質ガス中に含まれるCOを酸化してさらに低減させるCO酸化部とをそれぞれ独立したセクションとして一体に備えている。そして、上記原料改質部とシフト反応部とCO酸化部は、上記シフト反応部及びCO酸化部が上記原料改質部の熱源からの伝熱により間接加熱されるように配置されている。間接加熱する手法としては、上記燃焼室の外周から中間体を介して伝わる固体伝熱や輻射熱を利用する手法、上記燃焼室から出る燃焼排ガスの熱を利用する手法がある。本発明の改質装置では、上記3つの独立した各反応部を一体に備えることで小型化が可能であり、熱源の熱を有効利用でき、さらに各反応部の温度制御が良好に行える。

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP97/02265

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl⁶ C01B3/48

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. Cl⁶ C01B3/32-3/48

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926 - 1997	Jitsuyo Shinan Toroku
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971 - 1997	Koho
Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994 - 1997	1996 - 1997

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP, 7-126001, A (Equos Research Co., Ltd.), May 16, 1995 (16. 05. 95), Claim; Fig. 1 (Family: none)	1 - 30
Y	JP, 6-219704, A (Toshiba Corp.), August 9, 1995 (09. 08. 95), Claim; Figs. 1 to 4 (Family: none)	1 - 30
Y	JP, 1-183401, A (Hitachi, Ltd.), July 21, 1989 (21. 07. 89), Claim; Fig. 1 (family: none)	1 - 30
Y	JP, 61-247601, A (Westinghouse Electric Corp.), November 4, 1986 (04. 11. 86), Claim; Fig. 1 & EP, 199878, A2	1 - 30
Y	JP, 1-282113, A (Fuji Electric Co., Ltd.), November 14, 1989 (14. 11. 89), Claim; Fig. 1 (Family: none)	1 - 30
Y	JP, 4-170301, A (Toshiba Corp.),	1 - 30

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>"&" document member of the same patent family</p>
--	---

Date of the actual completion of the international search
September 30, 1997 (30. 09. 97)

Date of mailing of the international search report
October 21, 1997 (21. 10. 97)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

THIS PAGE BLANK (OPTO)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP97/02265

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
	June 18, 1992 (18. 06. 92), Claim; Figs. 1, 2 (Family: none)	

THIS PAGE BLANK (MPTD)

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. C 01 B 3 / 48

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. C 01 B 3 / 32 - 3 / 48

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1997年
 日本国公開実用新案公報 1971-1997年
 日本国登録実用新案公報 1994-1997年
 日本国実用新案登録公報 1996-1997年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	J P, 7-126001, A (株式会社エクス・リサーチ) 16. 5月. 1995 (16. 05. 95) 特許請求の範囲, 第1図 (ファミリーなし)	1-30
Y	J P, 6-219704, A (株式会社東芝) 9. 8月. 1995 (09. 08. 95) 特許請求の範囲, 第1-4図 (ファミリーなし)	1-30
Y	J P, 1-183401, A (株式会社日立製作所) 21. 7月. 1989 (21. 07. 89) 特許請求の範囲, 第1図 (ファミリーなし)	1-30
Y	J P, 61-247601, A (ウエスチングハウス・エレクトリック・コーポレーション) 4. 11月. 1986 (11. 04. 86) 特許請求の範囲, 第1図&EP, 199878, A2	1-30

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

30. 09. 97

国際調査報告の発送日

21.10.97

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

前田 仁志

4G

9157

電話番号 03-3581-1101 内線 3418

THIS PAGE BLANK (USPTO)

C (続き). 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	J P, 1-282113, A (富士電機株式会社) 14. 11月. 1989 (14. 11. 89) 特許請求の範囲, 第1図 (ファミリーなし)	1-30
Y	J P, 4-170301, A (株式会社東芝) 18. 6月. 1992 (18. 06. 92) 特許請求の範囲, 第1図, 第2図 (ファミリーなし)	1-30

THIS PAGE BLANK (USPTO)



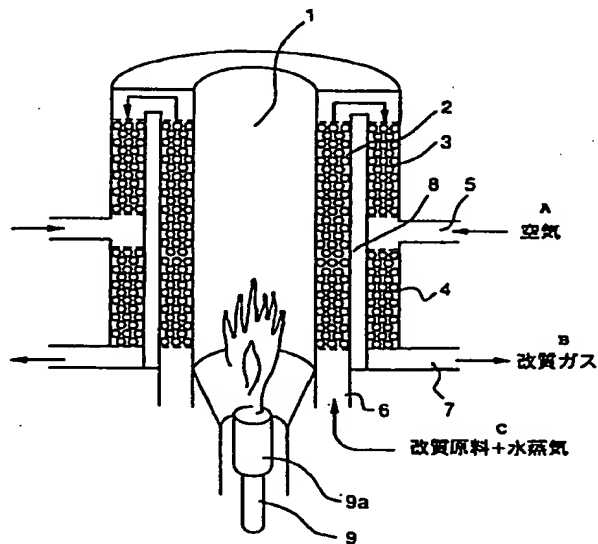
(51) 国際特許分類6 C01B 3/48	A1	(11) 国際公開番号 WO98/00361 (43) 国際公開日 1998年1月8日(08.01.98)
(21) 国際出願番号 PCT/JP97/02265 (22) 国際出願日 1997年6月30日(30.06.97) (30) 優先権データ 特願平8/170483 1996年6月28日(28.06.96) JP (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 松下電工株式会社 (MATSUSHITA ELECTRIC WORKS, LTD.)[JP/JP] 〒571 大阪府門真市大字門真1048番地 Osaka, (JP) (72) 発明者; および (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ) 工藤 均(KUDO, Hitoshi)[JP/JP] 〒573 大阪府枚方市出口4丁目32-8 Osaka, (JP) 山鹿範行(YAMAGA, Noriyuki)[JP/JP] 〒573 大阪府枚方市香里ヶ丘2丁目2-A03-401 Osaka, (JP) 品川幹夫(SHINAGAWA, Mikio)[JP/JP] 〒572 大阪府寝屋川市三井ヶ丘4丁目4-78-201 Osaka, (JP) (74) 代理人 弁理士 青山 葆, 外(AOYAMA, Tamotsu et al.) 〒540 大阪府大阪市中央区城見1丁目3番7号 IMPビル 青山特許事務所 Osaka, (JP)	(81) 指定国 AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, GH, HU, IL, IS, JP, KE, KG, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZW, ARIPO特許 (GH, KE, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), 欧州特許 (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG). 添付公開書類 国際調査報告書	

(54) Title: MODIFICATION APPARATUS

(54) 発明の名称 改質装置

(57) Abstract

This modification apparatus is provided with a raw material modification section including a heat source for generating heat when a fuel gas is burnt and adapted to reaction heat directly from the heat source, vapor-modify a material, and produce a modification gas containing hydrogen as a main component, a shift reaction section for reducing by a water shift reaction the amount of CO contained in the modified gas formed in the raw material modification section, and a CO oxidation section adapted to further reduce the amount of CO contained in the modified gas after the process in the shift reaction section, by oxidizing the same. These sections are united as independent sections. These raw material modification section, shift reaction section and CO oxidation section are arranged so that the shift reaction section and CO oxidation section are indirectly heated by the heat transmitted from the heat source of the raw material modification section. The indirect heating is conducted by a solid heat transmission method by which heat is transmitted from the outer faces of the combustion chamber via an intermediate member, a method utilizing radiant heat, and a method utilizing the heat of a combustion exhaust gas discharged from the combustion chamber. Since this modification apparatus is provided with these three independent reaction portions united together, it can be miniaturized, and the heat from the heat source can be utilized effectively, and the controlling of temperatures in the reaction-sections can be done excellently.



A ... air

B ... modified gas

C ... material to be modified plus vapor

THIS PAGE BLANK (USPTO)

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁸ C01B3/48

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁸ C01B3/32-3/48

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1997年
 日本国公開実用新案公報 1971-1997年
 日本国登録実用新案公報 1994-1997年
 日本国実用新案登録公報 1996-1997年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	J P, 7-126001, A (株式会社エクス・リサーチ) 16. 5月. 1995 (16. 05. 95) 特許請求の範囲, 第1図 (ファミリーなし)	1-30
Y	J P, 6-219704, A (株式会社東芝) 9. 8月. 1995 (09. 08. 95) 特許請求の範囲, 第1-4図 (ファミリーなし)	1-30
Y	J P, 1-183401, A (株式会社日立製作所) 21. 7月. 1989 (21. 07. 89) 特許請求の範囲, 第1図 (ファミリーなし)	1-30
Y	J P, 61-247601, A (ウエスチングハウス・エレクトリック・コーポレーション) 4. 11月. 1986 (11. 04. 86) 特許請求の範囲, 第1図&EP, 199878, A2	1-30

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの
 「E」先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

30. 09. 97

国際調査報告の発送日

21.10.97

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

前田 仁志

4G

9157

電話番号 03-3581-1101 内線 3418

C (続き). 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	J P, 1-282113, A (富士電機株式会社) 14. 11月. 1989 (14. 11. 89) 特許請求の範囲, 第1図 (ファミリーなし)	1-30
Y	J P, 4-170301, A (株式会社東芝) 18. 6月. 1992 (18. 06. 92) 特許請求の範囲, 第1図, 第2図 (ファミリーなし)	1-30

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

NOTIFICATION OF RECEIPT OF
RECORD COPY

(PCT Rule 24.2(a))



From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

AOYAMA, Tamotsu
Aoyama & Partners
IMP Building
3-7, Shiromi 1-chome
Chuo-ku, Osaka-shi
Osaka 540
JAPON

Date of mailing (day/month/year) 21 July 1997 (21.07.97)	IMPORTANT NOTIFICATION
Applicant's or agent's file reference 660358	International application No. PCT/JP97/02265

The applicant is hereby notified that the International Bureau has received the record copy of the international application as detailed below.

Name(s) of the applicant(s) and State(s) for which they are applicants:

MATSUSHITA ELECTRIC WORKS, LTD. (for all designated States except US)

KUDO, Hitoshi et al (for US)

International filing date : 30 June 1997 (30.06.97)

Priority date(s) claimed : 28 June 1996 (28.06.96)

Date of receipt of the record copy
by the International Bureau : 14 July 1997 (14.07.97)

List of designated Offices :

AP : GH, KE, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW

EA : AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM

EP : AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE

OA : BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG

National : AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, GH, HU,
IL, IS, JP, KE, KG, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD,
SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZW

ATTENTION

The applicant should carefully check the data appearing in this Notification. In case of any discrepancy between these data and the indications in the international application, the applicant should immediately inform the International Bureau.

In addition, the applicant's attention is drawn to the information contained in the Annex, relating to:

- ☒ time limits for entry into the national phase;
- ☒ confirmation of precautionary designations;
- ☒ requirements regarding priority documents.

A copy of this Notification is being sent to the receiving Office and to the International Searching Authority.

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland Facsimile No. (41-22) 740.14.35	Authorized officer: K. Takeda Telephone No. (41-22) 338.83.38
--	---

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INFORMATION ON TIME LIMITS FOR ENTERING THE NATIONAL PHASE

The applicant is reminded that the "national phase" must be entered before each of the designated Offices indicated in the Notification of Receipt of Record Copy (Form PCT/IB/301) by paying national fees and furnishing translations, as prescribed by the applicable national laws.

The time limit for performing these procedural acts is **20 MONTHS** from the priority date or, for those designated States which the applicant elects in a demand for international preliminary examination or in a later election, **30 MONTHS** from the priority date, provided that the election is made before the expiry of 19 months from the priority date. Some designated (or elected) Offices have fixed time limits which expire even later than 20 or 30 months from the priority date. In other Offices an extension of time or grace period, in some cases upon payment of an additional fee, is available.

In addition to these procedural acts, the applicant may also have to comply with other special requirements applicable in certain Offices. It is the applicant's responsibility to ensure that the necessary steps to enter the national phase are taken in a timely fashion. Most designated Offices do not issue reminders to applicants in connection with the entry into the national phase.

For detailed information about the procedural acts to be performed to enter the national phase before each designated Office, the applicable time limits and possible extensions of time or grace periods, and any other requirements, see the relevant Chapters of Volume II of the PCT Applicant's Guide. Information about the requirements for filing a demand for international preliminary examination is set out in Chapter IX of Volume I of the PCT Applicant's Guide.

Note that since ES is not bound by PCT Chapter II (which provides for the international preliminary examination procedure), that State cannot be elected in a demand for international preliminary examination. In the case of the designation of ES for a national patent, the applicant must thus always enter the national phase before the national Office of that State before the expiration of 20 months from the priority date. In the case of the designation of ES for a European patent, however, the 31-month time limit applies in respect of that designation if at least one other State designated for a European patent is also elected within the 19-month period.*

Note also that only an applicant who is a national or resident of a PCT Contracting State which is bound by Chapter II has the right to file a demand for international preliminary examination.

* CH and LI became bound by PCT Chapter II on 1 September 1995. GR became bound by PCT Chapter II on 7 September 1996. Therefore, CH and LI may be elected in a demand or a later election filed on or after 1 September 1995, and GR may be elected in a demand or a later election filed on or after 7 September 1996, regardless of the filing date of the international application. (See 2nd paragraph above.)

CONFIRMATION OF PRECAUTIONARY DESIGNATIONS

This notification lists only specific designations made under Rule 4.9(a) in the request. It is important to check that these designations are correct. Errors in designations can be corrected where precautionary designations have been made under Rule 4.9(b). The applicant is hereby reminded that any precautionary designations may be confirmed according to Rule 4.9(c) before the expiration of 15 months from the priority date. If it is not confirmed, it will automatically be regarded as withdrawn by the applicant. There will be no reminder and no invitation. Confirmation of a designation consists of the filing of a notice specifying the designated State concerned (with an indication of the kind of protection or treatment desired) and the payment of the designation and confirmation fees. Confirmation must reach the receiving Office within the 15-month time limit.

REQUIREMENTS REGARDING PRIORITY DOCUMENTS

For applicants who have not yet complied with the requirements regarding priority documents the following is recalled.

Where the priority of an earlier national (i.e., national or regional) application is claimed, the applicant must submit a copy of the said national application, certified by the authority with which it was filed ("the priority document") to the receiving Office (which will transmit it to the International Bureau) or directly to the International Bureau, before the expiration of 16 months from the priority date (Rule 17.1).

Where the priority document is issued by the receiving Office, the applicant may, instead of submitting the priority document, request the receiving Office to prepare and transmit the priority document to the International Bureau. Such a request must be made before the expiration of the 16-month time limit.

It is recalled that, where several priorities are claimed, the priority date to be considered for the purposes of computing the 16-month time limit is the filing date of the earliest application whose priority is claimed.

If the priority document concerned is not submitted to the International Bureau before the expiration of the 16-month time limit, or if the request to the receiving Office to transmit the priority document has not been made (and the corresponding fee, if any, paid) before the expiration of this time limit, any designated State may disregard the priority claim.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

特 許 協 力 条 約

PCT

国際予備審査報告

(法第12条、法施行規則第56条)
[PCT36条及びPCT規則70]

REC'D 09 OCT 1998

WIPO

PCT

出願人又は代理人 の書類記号 660358	今後の手続きについては、国際予備審査報告の送付通知(様式PCT/ IPEA/416)を参照すること。	
国際出願番号 PCT/JP97/02265	国際出願日 (日.月.年) 30.06.97	優先日 (日.月.年) 28.06.96
国際特許分類(IPC) Int. Cl ⁸ C01B3/48		
出願人(氏名又は名称) 松下電工株式会社		

1. 国際予備審査機関が作成したこの国際予備審査報告を法施行規則第57条(PCT36条)の規定に従い送付する。

2. この国際予備審査報告は、この表紙を含めて全部で 3 ページからなる。

☒ この国際予備審査報告には、附属書類、つまり補正されて、この報告の基礎とされた及び/又はこの国際予備審査機関に対して訂正を含む明細書、請求の範囲及び/又は図面も添付されている。
(PCT規則70.16及びPCT実施細則第607号参照)
この附属書類は、全部で 4 ページである。

3. この国際予備審査報告は、次の内容を含む。

- I ☒ 国際予備審査報告の基礎
- II ☐ 優先権
- III ☐ 新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての国際予備審査報告の不作成
- IV ☐ 発明の単一性の欠如
- V ☒ PCT35条(2)に規定する新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての見解、それを裏付けるための文献及び説明
- VI ☐ ある種の引用文献
- VII ☐ 国際出願の不備
- VIII ☐ 国際出願に対する意見

国際予備審査の請求書を受理した日 19.12.97	国際予備審査報告を作成した日 22.09.10	
名称及びあて先 日本国特許庁(IPEA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官(権限のある職員) 前田仁志	4G 9157
電話番号 03-3581-1101 内線 3418		

様式PCT/IPEA/409(表紙)(1994年1月)

THIS PAGE BLANK (USPTO)

I. 国際予備審査報告の基礎

1. この国際予備審査報告は下記の出願書類に基づいて作成された。(法第6条(PCT14条)の規定に基づく命令に
 応答するために提出された差し替え用紙は、この報告書において「出願時」とする)

☐ 出願時の国際出願書類

<input checked="" type="checkbox"/> 明細書	第	1-36	ページ、	出願時のもの
明細書	第		ページ、	国際予備審査の請求書と共に提出されたもの
明細書	第		ページ、	付の書簡と共に提出されたもの
明細書	第		ページ、	付の書簡と共に提出されたもの

<input checked="" type="checkbox"/> 請求の範囲	第	2-29	項、	出願時に提出されたもの
請求の範囲	第		項、	PCT19条の規定に基づき補正されたもの
請求の範囲	第		項、	国際予備審査の請求書と共に提出されたもの
請求の範囲	第	1, 30	項、	12.06.98 付の書簡と共に提出されたもの
請求の範囲	第		項、	付の書簡と共に提出されたもの

<input type="checkbox"/> 図面	第		ページ/図、	出願時に提出されたもの
図面	第		ページ/図、	国際予備審査の請求書と共に提出されたもの
図面	第		ページ/図、	付の書簡と共に提出されたもの
図面	第		ページ/図、	付の書簡と共に提出されたもの

2. 補正により、下記の書類が削除された。

<input type="checkbox"/> 明細書	第		ページ
<input type="checkbox"/> 請求の範囲	第		項
<input type="checkbox"/> 図面	第		ページ/図

3. ☐ この国際予備審査報告は、補充欄に示したように、補正が出願時における開示の範囲を越えてされたものと認めら
 れるので、その補正がされなかったものとして作成した。(PCT規則70.2(c))

4. 追加の意見(必要ならば)

THIS PAGE BLANK (USPTO)

V. 新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての法第12条（PCT35条(2)）に定める見解、それを裏付ける文献及び説明

1. 見解

新規性 (N)	請求の範囲	1-30	有
	請求の範囲		無
進歩性 (IS)	請求の範囲	1-30	有
	請求の範囲		無
産業上の利用可能性 (IA)	請求の範囲	1-30	有
	請求の範囲		無

2. 文献及び説明

原料改質部、シフト反応部及びCO酸化部を有する改質装置において、CO酸化部を原料改質部の外周に配置する点は、国際調査報告に列記されたいずれの文献にも記載されておらず、当業者にとって自明なものでもない。

THIS PAGE BLANK (USPTO)

請 求 の 範 囲

1. (補正後) 燃料ガスの燃焼により発熱する熱源を含み、この熱源から直接反応熱を得て改質原料を水蒸気改質し水素を主成分とする改質ガスを生成させる原料改質部と、この原料改質部で生成した改質ガス中に含まれるCOを水性シフト反応により低減させるシフト反応部と、このシフト反応部にて処理した後の改質ガス中に含まれるCOを酸化してさらに低減させるCO酸化部とをそれぞれ独立したセクションとして区分されるとともに一体的に構成されており、少なくとも上記原料改質部とシフト反応部とは異なった触媒を備え、上記シフト反応部とCO酸化部は、上記原料改質部の熱源からの伝熱により間接加熱されるように配置され、しかも上記CO酸化部は上記原料改質部の外周に位置している、改質装置。
2. 上記原料改質部とシフト反応部とCO酸化部は、同心状に配置されており、少なくとも上記CO酸化部が外周側に配置されている、請求項1記載の改質装置。
3. 上記原料改質部が、上記熱源として略筒状の燃焼室と、改質原料を水蒸気改質して水素を主成分とする改質ガスを生成させる改質反応部とを備えて構成されており、上記改質反応部、上記シフト反応部、及び上記CO酸化部が、上記燃焼室と同心状に配置されている、請求項2記載の改質装置。
4. 上記改質反応部が上記燃焼室内に導入されて同心状に配置されている、請求項3記載の改質装置。
5. 上記改質反応部が上記燃焼室の外周に接して周設されている、請求項3記載の改質装置。
6. 上記燃焼室の中心に不燃性のコアが設けられている、請求項3乃至

THIS PAGE BLANK (USPTO)

5 のいずれかに記載の改質装置。

THIS PAGE BLANK (USPTO)

24. 上記原料改質部に改質原料及び水蒸気を供給する原料供給路の少なくとも一部が、上記原料改質部の熱源からの熱により予熱される位置に配置されている、請求項1乃至23のいずれかに記載の改質装置。

25. 上記原料供給路の少なくとも一部が、上記原料改質部、シフト反応部、CO酸化部の少なくともいずれかの表面に接して配置されている、請求項24記載の改質装置。

26. 上記原料供給路の少なくとも一部が、上記原料改質部の熱源からの燃焼排ガスと接する位置に配置されている、請求項24記載の改質装置。

27. 上記原料供給路の少なくとも一部が、上記原料改質部の熱源により直接加熱される位置に配置されている、請求項24記載の改質装置。

28. 上記原料改質部の熱源に燃料を供給する燃料供給路の少なくとも一部は、該熱源の熱により予熱される位置に配置されている、請求項1乃至27のいずれかに記載の改質装置。

29. 上記原料改質部の熱源が触媒燃焼により発熱するものであって、該熱源の燃焼触媒を予熱するための予熱手段が設けられている、請求項1乃至28のいずれかに記載の改質装置。

30. (補正後) 燃料ガスの燃焼により発熱する燃焼部と、改質原料を水蒸気改質し水素を主成分とする改質ガスを生成させる改質反応部と、この原料改質部で生成した改質ガス中に含まれるCOを水性シフト反応により低減させるシフト反応部と、このシフト反応部にて処理した後の改質ガス中に含まれるCOを酸化してさらに低減させるCO酸化部と、をそれぞれ独立したセクションとして区分されるとともに一体的に構成されており、少なくとも上記原料改質部とシフト反応部とは異なった触媒を備え、上記シフト反応部とCO酸化部は、上記原料改質部の熱源からの伝熱により間接加熱されるように配置され、しかも上記CO酸化部は上記原料改質部の

THIS PAGE BLANK (USPTO)

外周に位置しており、上記燃焼部の直接加熱により上記改質反応部が 400～1000℃となるように加熱制御され、一方、上記燃焼部からの伝熱による間接加熱により上記シフト反応部は 200～350℃となるように加熱制御され、上記 CO 酸化部は 100～250℃となるように加熱制御される、改質装置。

THIS PAGE BLANK (UPTO)

特許協力条約に基づく国際出願

願 書

出願人は、この国際出願が特許協力条約に従って処理されることを請求する。

受理官庁記入欄	
国際出願番号	
国際出願日	
(受付印)	
出願人又は代理人の書類記号 (希望する場合、最大12字)	660358

第1欄 発明の名称

改質装置

第2欄 出願人

氏名(名称)及びあて名:(姓・名の順に記載;法人は公式の完全な名称を記載;あて名は郵便番号及び国名も記載)

松下電工株式会社

Matsushita Electric Works, Ltd.

571 日本国大阪府門真市大字門真1048番地

1048, Oaza Kadoma, Kadoma-shi,

OSAKA 571 JAPAN

☐ この欄に記載した者は、
発明者でもある。

電話番号:

ファクシミリ番号:

加入電話番号:

国籍(国名): 日本国 Japan

住所(国名): 日本国 Japan

この欄に記載した者は、次の
指定国についての出願人である:

☐ すべての指定国

☒ 米国を除くすべての指定国

☐ 米国のみ

☐ 追記欄に記載した指定国

第3欄 その他の出願人又は発明者

氏名(名称)及びあて名:(姓・名の順に記載;法人は公式の完全な名称を記載;あて名は郵便番号及び国名も記載)

工藤 均 KUDO Hitoshi

〒573 日本国大阪府枚方市出口4丁目32-8

32-8, Deguchi 4-chome, Hirakata-shi,

OSAKA 573 JAPAN

この欄に記載した者は
次に該当する:

☐ 出願人のみである。

☒ 出願人及び発明者である。

☐ 発明者のみである。
(ここに印を付したとき
は、以下に記入しないこと)

国籍(国名): 日本国 Japan

住所(国名): 日本国 Japan

この欄に記載した者は、次の
指定国についての出願人である:

☐ すべての指定国

☐ 米国を除くすべての指定国

☒ 米国のみ

☐ 追記欄に記載した指定国

☒ その他の出願人又は発明者が続報に記載されている。

第4欄 代理人又は共通の代表者、通知のあて名

次に記載された者は、国際機関において出願人のために行動する:

☒ 代理人

☐ 共通の代表者

氏名(名称)及びあて名:(姓・名の順に記載;法人は公式の完全な名称を記載;あて名は郵便番号及び国名も記載)

6214 弁理士 青山 稔 AOYAMA Tamotsu

8640 弁理士 河宮 治 KAWAMIYA Osamu

9146 弁理士 石井 久夫 ISHII Hisao

〒540 日本国大阪府大阪市中央区城見1丁目3番7号

IMPビル 青山特許事務所

Aoyama & Partners, IMP Building,

3-7, Shiromi 1-chome, Chuo-ku,

Osaka-shi, OSAKA 540 JAPAN

電話番号:

(06) 949-1261

ファクシミリ番号:

(06) 949-0361

加入電話番号:

☐ 代理人又は共通の代表者が選任されておらず、上記枠内に特に通知が送付されるあて名を記載している場合は、レ印を付す

THIS PAGE BLANK

第Ⅲ欄の続き その他の出願人又は発明者

この続票を使用しないときは、この用紙を願書に含めないこと。

氏名(名称)及びあて名: (姓・名の順に記載; 法人は公式の完全な名称を記載; あて名は郵便番号及び国名も記載)

山鹿 範行 YAMAGA Noriyuki
〒573 日本国大阪府枚方市香里ヶ丘2丁目2-A03-401
2-A03-401, Korigaoka 2-chome,
Hirakata-shi, OSAKA 573 JAPAN

この欄に記載した者は、次に該当する:

- ☐ 出願人のみである。
- ☒ 出願人及び発明者である。
- ☐ 発明者のみである。
(ここに印を付したとき、
は、以下に記入しないこと)

国籍(国名): 日本国 Japan

住所(国名): 日本国 Japan

この欄に記載した者は、次の
指定国についての出願人である:☐ すべての指定国☐ 米国を除くすべての指定国☒ 米国のみ☐ 追記欄に記載した指定国

氏名(名称)及びあて名: (姓・名の順に記載; 法人は公式の完全な名称を記載; あて名は郵便番号及び国名も記載)

品川 幹夫 SHINAGAWA Mikio
〒572 日本国大阪府寝屋川市三井ヶ丘4丁目4-78-201
4-78-201, Miigaoka 4-chome,
Neyagawa-shi, OSAKA 572 JAPAN

この欄に記載した者は、次に該当する:

- ☐ 出願人のみである。
- ☒ 出願人及び発明者である。
- ☐ 発明者のみである。
(ここに印を付したとき、
は、以下に記入しないこと)

国籍(国名): 日本国 Japan

住所(国名): 日本国 Japan

この欄に記載した者は、次の
指定国についての出願人である:☐ すべての指定国☐ 米国を除くすべての指定国☒ 米国のみ☐ 追記欄に記載した指定国

氏名(名称)及びあて名: (姓・名の順に記載; 法人は公式の完全な名称を記載; あて名は郵便番号及び国名も記載)

この欄に記載した者は、次に該当する:

- ☐ 出願人のみである。
- ☐ 出願人及び発明者である。
- ☐ 発明者のみである。
(ここに印を付したとき、
は、以下に記入しないこと)

国籍(国名):

住所(国名):

この欄に記載した者は、次の
指定国についての出願人である:☐ すべての指定国☐ 米国を除くすべての指定国☐ 米国のみ☐ 追記欄に記載した指定国

氏名(名称)及びあて名: (姓・名の順に記載; 法人は公式の完全な名称を記載; あて名は郵便番号及び国名も記載)

この欄に記載した者は、次に該当する:

- ☐ 出願人のみである。
- ☐ 出願人及び発明者である。
- ☐ 発明者のみである。
(ここに印を付したとき、
は、以下に記入しないこと)

国籍(国名):

住所(国名):

この欄に記載した者は、次の
指定国についての出願人である:☐ すべての指定国☐ 米国を除くすべての指定国☐ 米国のみ☐ 追記欄に記載した指定国☐ その他の出願人又は発明者が他の続票に記載されている。

THIS PAGE BLANK

第Ⅴ欄 国の指定

規則 4.9(a)の規定に基づき次の指定を行う (該当する□にレ印を付すこと; 少なくとも1つの□にレ印を付すこと)。

広域特許

- ☐ **AP ARIPO特許**: **KE** ケニア Kenya, **LS** レソト Lesotho, **MW** マラウイ Malawi, **SD** スーダン Sudan, **SZ** スワジランド Swaziland, **UG** ウガンダ Uganda, 及びハラレプロトコルと特許協力条約の締約国である他の国
- ☐ **EA ユーラシア特許**: **AM** アルメニア Armenia, **AZ** アゼルバイジャン Azerbaijan, **BY** ベラルーシ Belarus, **KG** キルギスタン Kyrgyzstan, **KZ** カザフスタン Kazakhstan, **MD** モルドヴァ Republic of Moldova, **RU** ロシア連邦 Russian Federation, **TJ** タジキスタン Tajikistan, **TM** トルクメニスタン Turkmenistan, 及びユーラシア特許条約と特許協力条約の締約国である他の国
- ☐ **EP ヨーロッパ特許**: **AT** オーストリア Austria, **BE** ベルギー Belgium, **CH and LI** スイス及びリヒテンシュタイン Switzerland and Liechtenstein, **DE** ドイツ Germany, **DK** デンマーク Denmark, **ES** スペイン Spain, **FI** フィンランド Finland, **FR** フランス France, **GB** 英国 United Kingdom, **GR** ギリシャ Greece, **IE** アイルランド Ireland, **IT** イタリア Italy, **LU** ルクセンブルグ Luxembourg, **MC** モナコ Monaco, **NL** オランダ Netherlands, **PT** ポルトガル Portugal, **SE** スウェーデン Sweden, 及びヨーロッパ特許条約と特許協力条約の締約国である他の国
- ☐ **OA OAPI特許**: **BF** ブルキナ・ファソ Burkina Faso, **BJ** ベニン Benin, **CF** 中央アフリカ Central African Republic, **CG** コンゴ Congo, **CI** 象牙海岸 Côte d'Ivoire, **CM** カメルーン Cameroon, **GA** ガボン Gabon, **GN** ギニア Guinea, **ML** マリ Mali, **MR** モリタニア Mauritania, **NE** ニジェール Niger, **SN** セネガル Senegal, **TD** チャード Chad, **TG** トーゴ Togo, 及びアフリカ知的所有権機構と特許協力条約の締約国である他の国 (他の種類の保護又は取扱いを求める場合には点線の上に記載する)

国内特許 (他の種類の保護又は取扱いを求める場合には点線の上に記載する)

- | | |
|---|---|
| <input type="checkbox"/> AL アルバニア Albania | <input type="checkbox"/> LV ラトヴィア Latvia |
| <input type="checkbox"/> AM アルメニア Armenia | <input type="checkbox"/> MD モルドヴァ Republic of Moldova |
| <input type="checkbox"/> AT オーストリア Austria | <input type="checkbox"/> MG マダガスカル Madagascar |
| <input type="checkbox"/> AU オーストラリア Australia | <input type="checkbox"/> MK マケドニア旧ユーゴスラヴィア The former Yugoslav Republic of Macedonia |
| <input type="checkbox"/> AZ アゼルバイジャン Azerbaijan | <input type="checkbox"/> MN モンゴル Mongolia |
| <input type="checkbox"/> BA ボスニア・ヘルツェゴビナ Bosnia and Herzegovina | <input type="checkbox"/> MW マラウイ Malawi |
| <input type="checkbox"/> BB バルバドス Barbados | <input type="checkbox"/> MX メキシコ Mexico |
| <input type="checkbox"/> BG ブルガリア Bulgaria | <input type="checkbox"/> NO ノールウェー Norway |
| <input type="checkbox"/> BR ブラジル Brazil | <input type="checkbox"/> NZ ニュー・ジージーランド New Zealand |
| <input type="checkbox"/> BY ベラルーシ Belarus | <input type="checkbox"/> PL ポーランド Poland |
| <input type="checkbox"/> CA カナダ Canada | <input type="checkbox"/> PT ポルトガル Portugal |
| <input type="checkbox"/> CH and LI スイス及びリヒテンシュタイン
Switzerland and Liechtenstein | <input type="checkbox"/> RO ルーマニア Romania |
| <input type="checkbox"/> CN 中国 China | <input type="checkbox"/> RU ロシア連邦 Russian Federation |
| <input type="checkbox"/> CU キューバ Cuba | <input type="checkbox"/> SD スーダン Sudan |
| <input type="checkbox"/> CZ チェッコ Czech Republic | <input type="checkbox"/> SE スウェーデン Sweden |
| <input type="checkbox"/> DE ドイツ Germany | <input type="checkbox"/> SG シンガポール Singapore |
| <input type="checkbox"/> DK デンマーク Denmark | <input type="checkbox"/> SI スロヴェニア Slovenia |
| <input type="checkbox"/> EE エストニア Estonia | <input type="checkbox"/> SK スロヴァキア Slovakia |
| <input type="checkbox"/> ES スペイン Spain | <input type="checkbox"/> TJ タジキスタン Tajikistan |
| <input type="checkbox"/> FI フィンランド Finland | <input type="checkbox"/> TM トルクメニスタン Turkmenistan |
| <input type="checkbox"/> GB 英国 United Kingdom | <input type="checkbox"/> TR トルコ Turkey |
| <input type="checkbox"/> GE グルジア Georgia | <input type="checkbox"/> TT トリニダード・トバゴ Trinidad and Tobago |
| <input type="checkbox"/> HU ハンガリー Hungary | <input type="checkbox"/> UA ウクライナ Ukraine |
| <input type="checkbox"/> IL イスラエル Israel | <input type="checkbox"/> UG ウガンダ Uganda |
| <input type="checkbox"/> IS アイスランド Iceland | <input type="checkbox"/> US 米国 United States of America |
| <input type="checkbox"/> JP 日本 Japan | <input type="checkbox"/> UZ ウズベキスタン Uzbekistan |
| <input type="checkbox"/> KE ケニア Kenya | <input type="checkbox"/> VN ヴィエトナム Viet Nam |
| <input type="checkbox"/> KG キルギスタン Kyrgyzstan | |
| <input type="checkbox"/> KR 韓国 Republic of Korea | |
| <input type="checkbox"/> KZ カザフスタン Kazakhstan | |
| <input type="checkbox"/> LC セントルシア Saint Lucia | |
| <input type="checkbox"/> LK スリ・ランカ Sri Lanka | |
| <input type="checkbox"/> LR リベリア Liberia | |
| <input type="checkbox"/> LS レソト Lesotho | |
| <input type="checkbox"/> LT リトアニア Lithuania | |
| <input type="checkbox"/> LU ルクセンブルグ Luxembourg | |
| | 以下の□は、この様式の施行後に特許協力条約の締約国となった国を指定 (国内特許のために) するためのものである |
| | <input type="checkbox"/> GH ガーナ Ghana |
| | <input type="checkbox"/> YU ユーゴスラヴィア Yugoslavia |
| | <input type="checkbox"/> ZW ジンバウェ Zimbabwe |
| | <input type="checkbox"/> SL シェラレオネ Sierra Leone |
| | <input type="checkbox"/> |

出願人は、上記の指定に加えて、規則 4.9(b)の規定に基づき、特許協力条約の下で認められる全ての国の指定を行う。

の国の指定を除く。

出願人は、これらの追加される指定が確認を条件としていること、並びに優先日から15月が経過する前にその確認がなされない指定は、この期間の経過時に、出願人によって取り下げられたものとみなされることを宣言する。(指定の確認は、指定を特定する通知の提出と指定手数料及び確認手数料の納付からなる。この確認は、優先日から15月以内に受理官庁へ提出されなければならない。)

THIS PAGE BLANK (SP7C)

第Ⅵ欄 優先権主張

他の優先権の主張（先の出願）が追記欄に記載されている ☐

下記の先の出願に基づき優先権を主張する

国名 (その国において又はその国 について先の出願がされた)	先の出願の出願日 (日、月、年)	先の出願の出願番号	先の出願を受理した官庁名 (広域出願又は国際出 願の場合のみ記入)
(1) 日本国 Japan	28. 06. 96	平成8年特許願 第170483号	
(2)			
(3)			

先の出願の認証謄本が、本件国際出願の受理官庁（日本国特許庁）で発行される場合であって、優先権書類送付請求書を本件国際出願に添付するときは、次の□にレ印を付すこと。

☐ 上記（ ）の番号の先の出願のうち、次の（ ）の番号のものについては、出願書類の認証謄本を
作成し国際事務局へ送付することを、受理官庁（日本国特許庁の長官）に対して請求している。

第Ⅶ欄 国際調査機関

国際調査機関（ISA）の選択

ISA / JP

先の調査 上記国際調査機関による別の調査（国際・国際型又はその他）が既に実施又は請求されており、可能な限り当該調査の結果を今回の国際調査の基
礎となることを請求する場合に記入する。先の調査に関連する出願（若しくはその翻訳）又は関連する調査請求を表示することにより、当該先の調査又は請求を特定
する。

国名（又は広域官庁）

出願日（日、月、年）

出願番号

第Ⅷ欄 照合欄

この国際出願の用紙の枚数は次のとおりである。

1. 願書	4 枚
2. 明細書	36 枚
3. 請求の範囲	5 枚
4. 要約書	1 枚
5. 図面	20 枚
合計	66 枚

この国際出願には、以下にチェックした書類が添付されている。

- | | |
|---|--|
| 1. <input type="checkbox"/> 別個の記名押印された委任状 | 5. <input checked="" type="checkbox"/> 手数料計算用紙 |
| 2. <input type="checkbox"/> 包括委任状の写し | <input type="checkbox"/> 納付する手数料に相当する特許印紙を貼付した書面 |
| 3. <input type="checkbox"/> 記名押印（署名）の説明書 | <input type="checkbox"/> 国際事務局の口座への振込みを証明する書面 |
| 4. <input type="checkbox"/> 優先権書類（上記第Ⅵ欄の
（ ）の番号を記載する）： | 6. <input type="checkbox"/> 寄託した微生物に関する書面 |
| | 7. <input type="checkbox"/> スクレオチド及び／又はアミノ酸配列リスト
（フレキシブルディスク） |
| | 8. <input type="checkbox"/> その他（例えば、優先権書類送付請求書と具体的に
記載する）： |

要約書とともに公表する図として 第 1 図 を提示する（図面がある場合）

第Ⅸ欄 提出者の記名押印

各人の氏名（名称）を記載し、その次に押印する。

青 山 葆



1. 国際出願として提出された書類の実際の受理の日		2. 図面 <input type="checkbox"/> 受理された <input type="checkbox"/> 不足図面がある
3. 国際出願として提出された書類を補完する書類又は図面であって その後期間内に提出されたものの実際の受理の日（訂正日）		
4. 特許協力条約第11条(2)に基づく必要な補完の期間内の受理の日		
5. 出願人により特定された 国際調査機関	ISA / JP	
6. <input type="checkbox"/> 調査手数料未払いにつき、国際調査機関に 調査用写しを送付していない		

国際事務局記入欄

記録原本の受理の日

様式PCT/RO/101（最終用紙）（1994年1月、再版1997年1月）

THIS PAGE BLANK (CONT)

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

NOTIFICATION CONCERNING
SUBMISSION OF PRIORITY DOCUMENTS

(PCT Administrative Instructions, Section 411)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

AOYAMA, Tamotsu
Aoyama & Partners
IMP Building
3-7, Shiromi 1-chome
Chuo-ku, Osaka-shi
Osaka 540
JAPON

Date of mailing (day/month/year)
08 September 1997 (08.09.97)

Applicant's or agent's file reference
660358

IMPORTANT NOTIFICATION

International application No.
PCT/JP97/02265

International filing date (day/month/year)
30 June 1997 (30.06.97)

Priority date (day/month/year)
28 June 1996 (28.06.96)

Applicant

MATSUSHITA ELECTRIC WORKS, LTD. et al

The applicant is hereby notified of the date of receipt by the International Bureau of the priority document(s) relating to the following application(s):

Priority application No.:

8/170483

Priority date:

28 Jun 1996 (28.06.96)

Priority country:

JP

Date of receipt of priority document:

05 Sep 1997 (05.09.97)

The International Bureau of WIPO
34, chemin des Colombettes
1211 Geneva 20, Switzerland

Facsimile No.: (41-22) 740.14.35

Authorized officer

Sean Taylor

Telephone No.: (41-22) 338.83.38

THIS PAGE IS BLANK

PATENT COOPERATION TREATY

PCT



From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

AOYAMA, Tamotsu
Aoyama & Partners
IMP Building
3-7, Shiromi 1-chome
Chuo-ku, Osaka-shi
Osaka 540
JAPON

NOTICE INFORMING THE APPLICANT OF THE
COMMUNICATION OF THE INTERNATIONAL
APPLICATION TO THE DESIGNATED OFFICES

(PCT Rule 47.1(c), first sentence)

Date of mailing (day/month/year) 08 January 1998 (08.01.98)		IMPORTANT NOTICE	
Applicant's or agent's file reference 660358			
International application No. PCT/JP97/02265	International filing date (day/month/year) 30 June 1997 (30.06.97)	Priority date (day/month/year) 28 June 1996 (28.06.96)	
Applicant MATSUSHITA ELECTRIC WORKS, LTD. et al			

1. Notice is hereby given that the International Bureau has communicated, as provided in Article 20, the international application to the following designated Offices on the date indicated above as the date of mailing of this Notice:
AU, BR, CA, CN, EP, IL, JP, KR, NO, PL, SK, US

In accordance with Rule 47.1(c), third sentence, those Offices will accept the present Notice as conclusive evidence that the communication of the international application has duly taken place on the date of mailing indicated above and no copy of the international application is required to be furnished by the applicant to the designated Office(s).

2. The following designated Offices have waived the requirement for such a communication at this time:

AL, AM, AP, AT, AZ, BA, BB, BG, BY, CH, CU, CZ, DE, DK, EA, EE, ES, FI, GB, GE, GH, HU, IS, KE, KG, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NZ, OA, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, UZ, VN, YU, ZW

The communication will be made to those Offices only upon their request. Furthermore, those Offices do not require the applicant to furnish a copy of the international application (Rule 49.1(a-bis)).

3. Enclosed with this Notice is a copy of the international application as published by the International Bureau on 08 January 1998 (08.01.98) under No. WO 98/00361

REMINDER REGARDING CHAPTER II (Article 31(2)(a) and Rule 54.2)

If the applicant wishes to postpone entry into the national phase until 30 months (or later in some Offices) from the priority date, a demand for international preliminary examination must be filed with the competent International Preliminary Examining Authority before the expiration of 19 months from the priority date.

It is the applicant's sole responsibility to monitor the 19-month time limit.

Note that only an applicant who is a national or resident of a PCT Contracting State which is bound by Chapter II has the right to file a demand for international preliminary examination.

REMINDER REGARDING ENTRY INTO THE NATIONAL PHASE (Article 22 or 39(1))

If the applicant wishes to proceed with the international application in the national phase, he must, within 20 months or 30 months, or later in some Offices, perform the acts referred to therein before each designated or elected Office.

For further important information on the time limits and acts to be performed for entering the national phase, see the Annex to Form PCT/IB/301 (Notification of Receipt of Record Copy) and Volume II of the PCT Applicant's Guide.

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland Facsimile No. (41-22) 740.14.35	Authorized officer J. Zahra Telephone No. (41-22) 338.83.38
--	---

THIS PAGE BLANK (08276)

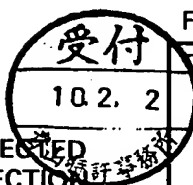
PATENT COOPERATION TREATY

PCT

From the INTERNATIONAL BUREAU

INFORMATION CONCERNING ELECTED
OFFICES NOTIFIED OF THEIR ELECTION

(PCT Rule 61.3)



AOYAMA, Tamotsu
Aoyama & Partners
IMP Building
3-7, Shiromi 1-chome
Chuo-ku, Osaka-shi
Osaka 540
JAPON

Date of mailing (day/month/year) 26 January 1998 (26.01.98)		IMPORTANT INFORMATION	
Applicant's or agent's file reference 660358			
International application No. PCT/JP97/02265	International filing date (day/month/year) 30 June 1997 (30.06.97)	Priority date (day/month/year) 28 June 1996 (28.06.96)	
Applicant MATSUSHITA ELECTRIC WORKS, LTD. et al			

1. The applicant is hereby informed that the International Bureau has, according to Article 31(7), notified each of the following Offices of its election:

AP : GH, KE, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW

EP : AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE

National : AU, BG, BR, CA, CN, CZ, DE, FI, GB, IL, JP, KR, MN, NO, NZ, PL, RO, RU, SE, SK, US, VN

2. The following Offices have waived the requirement for the notification of their election; the notification will be sent to them by the International Bureau only upon their request:

EA : AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM

OA : BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG

National : AL, AM, AT, AZ, BA, BB, BY, CH, CU, DK, EE, ES, GE, GH, HU, IS, KE, KG, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MW, MX, PT, SD, SG, SI, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, UZ, YU, ZW

3. The applicant is reminded that he must enter the "national phase" before the expiration of 30 months from the priority date before each of the Offices listed above. This must be done by paying the national fee(s) and furnishing, if prescribed, a translation of the international application (Article 39(1)(a)), as well as, where applicable, by furnishing a translation of any annexes of the international preliminary examination report (Article 36(3)(b) and Rule 74.1).

Some offices have fixed time limits expiring later than the above-mentioned time limit. For detailed information about the applicable time limits and the acts to be performed upon entry into the national phase before a particular Office, see Volume II of the PCT Applicant's Guide.

The entry into the European regional phase is postponed until 31 months from the priority date for all States designated for the purposes of obtaining a European patent.

The International Bureau of WIPO
34, chemin des Colombettes
1211 Geneva 20, Switzerland

Facsimile No. (41-22) 740.14.35

Authorized officer:

K. Takeda

Telephone No. (41-22) 338.83.38

THIS PAGE BLANK

PATENT COOPERATION TREATY

PCT
NOTIFICATION OF TRANSMITTAL
OF COPIES OF TRANSLATION
OF THE INTERNATIONAL PRELIMINARY
EXAMINATION REPORT

(PCT Rule 72.2)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

AOYAMA, Tamotsu
 Aoyama & Partners
 IMP Building
 3-7, Shiromi 1-chome
 Chuo-ku, Osaka-shi
 Osaka 540
 JAPON



Date of mailing (day/month/year) 03 December 1998 (03.12.98)	
Applicant's or agent's file reference 660358	IMPORTANT NOTIFICATION
International application No. PCT/JP97/02265	International filing date (day/month/year) 30 June 1997 (30.06.97)
Applicant MATSUSHITA ELECTRIC WORKS, LTD. et al	

1. Transmittal of the translation to the applicant.

The International Bureau transmits herewith a copy of the English translation made by the International Bureau of the international preliminary examination report established by the International Preliminary Examining Authority.

2. Transmittal of the copy of the translation to the elected Offices.

The International Bureau notifies the applicant that copies of that translation have been transmitted to the following elected Offices requiring such translation:

EP,AT,AU,BR,CA,CH,CN,CZ,DE,FI,GB,NO,NZ,PL,RO,RU,SK,US

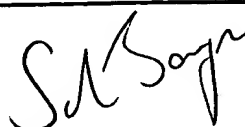
The following elected Offices, having waived the requirement for such a transmittal at this time, will receive copies of that translation from the International Bureau only upon their request:

AP,EA,AL,AM,AZ,BA,BB,BG,BY,CU,DK,EE,ES,GE,GH,HU,IL,IS,JP,KE,KG,KR,KZ,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LV,MD,MG,MK,MN,MW,MX,PT,SD,SE,SG,SI,SL,TJ,TM,TR,TT,UA,UG,UZ,VN,YU,ZW,OA

3. Reminder regarding translation into (one of) the official language(s) of the elected Office(s).

The applicant is reminded that, where a translation of the international application must be furnished to an elected Office, that translation must contain a translation of any annexes to the international preliminary examination report.

It is the applicant's responsibility to prepare and furnish such translation directly to each elected Office concerned (Rule 74.1). See Volume II of the PCT Applicant's Guide for further details.

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland Facsimile No. (41-22) 740.14.35	Authorized officer Sean Taylor  Telephone No. (41-22) 338.83.38
--	--

THIS PAGE BLANK (BOSTON)

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

NOTIFICATION OF ELECTION

(PCT Rule 61.2)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

United States Patent and Trademark
Office
(Box PCT)
Crystal Plaza 2
Washington, DC 20231
ETATS-UNIS D'AMERIQUE

in its capacity as elected Office

Date of mailing (day/month/year)

26 January 1998 (26.01.98)

International application No.

PCT/JP97/02265

Applicant's or agent's file reference

660358

International filing date (day/month/year)

30 June 1997 (30.06.97)

Priority date (day/month/year)

28 June 1996 (28.06.96)

Applicant

KUDO, Hitoshi et al

1. The designated Office is hereby notified of its election made:



in the demand filed with the International Preliminary Examining Authority on:

19 December 1997 (19.12.97)



in a notice effecting later election filed with the International Bureau on:

2. The election ☒ was

was not

made before the expiration of 19 months from the priority date or, where Rule 32 applies, within the time limit under Rule 32.2(b).

The International Bureau of WIPO
34, chemin des Colombettes
1211 Geneva 20, Switzerland

Facsimile No.: (41-22) 740.14.35

Authorized officer

K. Takeda

Telephone No.: (41-22) 338.83.38

THIS PAGE BLANK (USPTO)

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

NOTIFICATION OF THE RECORDING
OF A CHANGE(PCT Rule 92bis.1 and
Administrative Instructions, Section 422)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

AOYAMA, Tamotsu
Aoyama & Partners
IMP Building
3-7, Shiromi 1-chome
Chuo-ku, Osaka-shi
Osaka 540
JAPON

Date of mailing (day/month/year)

17 December 1998 (17.12.98)

Applicant's or agent's file reference

660358

IMPORTANT NOTIFICATION

International application No.

PCT/JP97/02265

International filing date (day/month/year)

30 June 1997 (30.06.97)

1. The following indications appeared on record concerning:

☒ the applicant ☒ the inventor ☐ the agent ☐ the common representative

Name and Address

SHINAGAWA, Mikio
4-78-201, Miigaoka 4-chome
Neyagawa-shi
Osaka 572
Japan

〒572 日本国大阪府寝屋川市三井ヶ丘4丁目4-78-201

State of Nationality

JP

State of Residence

JP

Telephone No.

Facsimile No.

Teleprinter No.

2. The International Bureau hereby notifies the applicant that the following change has been recorded concerning:

☐ the person ☐ the name ☒ the address ☐ the nationality ☐ the residence

Name and Address

SHINAGAWA, Mikio
4-78-201, Miigaoka 4-chome
Neyagawa-shi
Osaka 572-0013
Japan

〒572-0013 日本国大阪府寝屋川市三井ヶ丘4丁目4-78-201

State of Nationality

JP

State of Residence

JP

Telephone No.

Facsimile No.

Teleprinter No.

3. Further observations, if necessary:

4. A copy of this notification has been sent to:

☒ the receiving Office ☐ the designated Offices concerned
☐ the International Searching Authority ☒ the elected Offices concerned
☐ the International Preliminary Examining Authority ☐ other:The International Bureau of WIPO
34, chemin des Colombettes
1211 Geneva 20, Switzerland

Facsimile No.: (41-22) 740.14.35

Authorized officer

K. Takeda

Telephone No.: (41-22) 338.83.38

THIS PAGE BLANK (CONT)

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

NOTIFICATION CONCERNING
DOCUMENT TRANSMITTED

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

United States Patent and Trademark
Office
(Box PCT)
Crystal Plaza 2
Washington, DC 20231
ÉTATS-UNIS D'AMÉRIQUE

in its capacity as elected Office

Date of mailing (day/month/year)

03 December 1998 (03.12.98)

International application No.

PCT/JP97/02265

International filing date (day/month/year)

30 June 1997 (30.06.97)

Applicant

MATSUSHITA ELECTRIC WORKS, LTD. et al

The International Bureau transmits herewith the following documents and number thereof:

_____ copy of the English translation of the international preliminary examination report (Article 36(3)(a))

The International Bureau of WIPO
34, chemin des Colombettes
1211 Geneva 20, Switzerland

Facsimile No.: (41-22) 740.14.35

Authorized officer

Sean Taylor

Telephone No.: (41-22) 338.83.38

THIS PAGE BLANK (LEFT)

20
1
Translation

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

Applicant's or agent's file reference 660358	FOR FURTHER ACTION See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)	
International application No. PCT/JP97/02265	International filing date (day/month/year) 30 June 1997 (30.06.1997)	Priority date (day/month/year) 28 June 1996 (28.06.1996)
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC C01B 3/48		
Applicant MATSUSHITA ELECTRIC WORKS, LTD.		

<p>1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.</p> <p>2. This REPORT consists of a total of <u>3</u> sheets, including this cover sheet.</p> <p><input checked="" type="checkbox"/> This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).</p> <p>These annexes consist of a total of <u>4</u> sheets.</p>
<p>3. This report contains indications relating to the following items:</p> <p>I <input checked="" type="checkbox"/> Basis of the report</p> <p>II <input type="checkbox"/> Priority</p> <p>III <input type="checkbox"/> Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability</p> <p>IV <input type="checkbox"/> Lack of unity of invention</p> <p>V <input checked="" type="checkbox"/> Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement</p> <p>VI <input type="checkbox"/> Certain documents cited</p> <p>VII <input type="checkbox"/> Certain defects in the international application</p> <p>VIII <input type="checkbox"/> Certain observations on the international application</p>

Date of submission of the demand 19 December 1997 (19.12.1997)	Date of completion of this report 22 September 1998 (22.09.1998)
Name and mailing address of the IPEA/JP	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/JP97/02265

I. Basis of the report

1. This report has been drawn on the basis of (*Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to the report since they do not contain amendments.*):

- ☐ the international application as originally filed.
- ☒ the description, pages 1-36, as originally filed,
pages _____, filed with the demand,
pages _____, filed with the letter of _____,
pages _____, filed with the letter of _____.
- ☒ the claims, Nos. 2-29, as originally filed,
Nos. _____, as amended under Article 19,
Nos. _____, filed with the demand,
Nos. 1,30, filed with the letter of 12 June 1998 (12.06.1998),
Nos. _____, filed with the letter of _____.
- ☐ the drawings, sheets/fig _____, as originally filed,
sheets/fig _____, filed with the demand,
sheets/fig _____, filed with the letter of _____,
sheets/fig _____, filed with the letter of _____.

2. The amendments have resulted in the cancellation of:

- ☐ the description, pages _____
- ☐ the claims, Nos. _____
- ☐ the drawings, sheets/fig _____

3. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).

4. Additional observations, if necessary:

THIS PAGE BLANK (0000)

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/JP97/02265

V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement**1. Statement**

Novelty (N)	Claims	1-30	YES
	Claims		NO
Inventive step (IS)	Claims	1-30	YES
	Claims		NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1-30	YES
	Claims		NO

2. Citations and explanations

A modification apparatus having a raw material modification section, a shift reaction section and a CO oxidation section, wherein the CO oxidation section is disposed at the external periphery of the raw material modification section is neither disclosed in any of the documents cited in the ISR nor obvious to a person skilled in the art.

THIS PAGE ON PURPOSE

E P



P C T

国際調査報告

(法 8 条、法施行規則第40、41条)
〔P C T 1 8 条、P C T 規則43、44〕

出願人又は代理人 の書類記号 6 6 0 3 5 8	今後の手続きについては、国際調査報告の送付通知様式(P C T / I S A / 2 2 0) 及び下記 5 を参照すること。	
国際出願番号 P C T / J P 9 7 / 0 2 2 6 5	国際出願日 (日.月.年) 3 0 . 0 6 . 9 7	優先日 (日.月.年) 2 8 . 0 6 . 9 6
出願人 (氏名又は名称) 松下電工株式会社		

国際調査機関が作成したこの国際調査報告を法施行規則第41条 (P C T 1 8 条) の規定に従い出願人に送付する。
この写しは国際事務局にも送付される。

この国際調査報告は、全部で 3 ページである。

☐ この調査報告に引用された先行技術文献の写しも添付されている。

1. ☐ 請求の範囲の一部の調査ができない (第 I 欄参照)。
2. ☐ 発明の単一性が欠如している (第 II 欄参照)。
3. ☐ この国際出願は、ヌクレオチド及び／又はアミノ酸配列リストを含んでおり、次の配列リストに基づき国際調査を行った。
 - ☐ この国際出願と共に提出されたもの
 - ☐ 出願人がこの国際出願とは別に提出したもの
 - ☐ しかし、出願時の国際出願の開示の範囲を越える事項を含まない旨を記載した書面が添付されていない
 - ☐ この国際調査機関が書換えたもの
4. 発明の名称は ☒ 出願人が提出したものを承認する。
 - ☐ 次に示すように国際調査機関が作成した。
5. 要約は ☒ 出願人が提出したものを承認する。
 - ☐ 第 III 欄に示されているように、法施行規則第47条 (P C T 規則38.2(b)) の規定により国際調査機関が作成した。出願人は、この国際調査報告の発送の日から 1 カ月以内にこの国際調査機関に意見を提出することができる。
6. 要約書とともに公表される図は、
第 1 図とする。 ☒ 出願人が示したとおりである。 ☐ なし
 - ☐ 出願人は図を示さなかった。
 - ☐ 本図は発明の特徴を一層よく表している。

END PAGE BLANK (0000)

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl¹ C 01 B 3 / 48

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl¹ C 01 B 3 / 32 - 3 / 48

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1997年
 日本国公開実用新案公報 1971-1997年
 日本国登録実用新案公報 1994-1997年
 日本国実用新案登録公報 1996-1997年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	J P, 7-126001, A (株式会社エクス・リサーチ) 16. 5月. 1995 (16. 05. 95) 特許請求の範囲, 第1図 (ファミリーなし)	1-30
Y	J P, 6-219704, A (株式会社東芝) 9. 8月. 1995 (09. 08. 95) 特許請求の範囲, 第1-4図 (ファミリーなし)	1-30
Y	J P, 1-183401, A (株式会社日立製作所) 21. 7月. 1989 (21. 07. 89) 特許請求の範囲, 第1図 (ファミリーなし)	1-30
Y	J P, 61-247601, A (ウエスチングハウス・エレクトリック・コーポレーション) 4. 11月. 1986 (11. 04. 86) 特許請求の範囲, 第1図&EP, 199878, A2	1-30

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献
 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

30. 09. 97

国際調査報告の発送日

21.10.97

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

前田 仁志



4 G

9157

電話番号 03-3581-1101 内線 3418

THIS PAGE BLANK (USPTO)

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	J P, 1-282113, A (富士電機株式会社) 14. 11月. 1989 (14. 11. 89) 特許請求の範囲, 第1図 (ファミリーなし)	1-30
Y	J P, 4-170301, A (株式会社東芝) 18. 6月. 1992 (18. 06. 92) 特許請求の範囲, 第1図, 第2図 (ファミリーなし)	1-30

THIS PAGE BLANK (1887)

特許協力条約に基づく国際出願

第 II 章

国際予備審査請求書

出願人は、次の国際出願が特許協力条約に従って国際予備審査の対象とされることを請求する

国際予備審査機関記入欄

国際予備審査機関の確認	請求書の受理の日
第 I 欄 国際出願の表示	
国際出願番号 PCT/JP97/02265	国際出願日 (日. 月. 年) 30. 06. 97
優先日 (最先のもの) (日. 月. 年) 28. 06. 96	
発明の名称 改質装置	



第 II 欄 出願人

氏名 (名称) 及びあて名: (姓・名の順に記載; 法人は公式の完全な名称を記載; あて名は郵便番号及び国名も記載)

電話番号:

松下電工株式会社

Matsushita Electric Works, Ltd.

〒571 日本国大阪府門真市大字門真1048番地

1048, Oaza Kadoma, Kadoma-shi,

OSAKA 571 JAPAN

ファクシミリ番号:

加入電話番号:

国籍 (国名): 日本国 Japan

住所 (国名): 日本国 Japan

氏名 (名称) 及びあて名: (姓・名の順に記載; 法人は公式の完全な名称を記載; あて名は郵便番号及び国名も記載)

工藤 均

KUDO Hitoshi

〒573 日本国大阪府枚方市出口4丁目32-8

32-8, Deguchi 4-chome, Hirakata-shi,

OSAKA 573 JAPAN

国籍 (国名): 日本国 Japan

住所 (国名): 日本国 Japan

氏名 (名称) 及びあて名: (姓・名の順に記載; 法人は公式の完全な名称を記載; あて名は郵便番号及び国名も記載)

山鹿 範行

YAMAGA Noriyuki

〒573 日本国大阪府枚方市香里ヶ丘2丁目2-A03-401

2-A03-401, Korigaoka 2-chome,

Hirakata-shi, OSAKA 573 JAPAN

国籍 (国名): 日本国 Japan

住所 (国名): 日本国 Japan

☒ その他の出願人が続票に記載されている。

THIS PAGE INTENTIONALLY LEFT BLANK

第 II 欄の続き 出願人

この第 II 欄の続きを使用しないときは、この用紙を国際予備審査請求書に含めないこと。

氏名 (名称) 及びあて名: (姓・名の順に記載; 法人は公式の完全な名称を記載; あて名は郵便番号及び国名も記載)

品川 幹夫 SHINAGAWA M i k i o
 〒572 日本国大阪府寝屋川市三井ヵ丘4丁目4-78-201
 4-78-201, M i i g a o k a 4-chome,
 N e y a g a w a - s h i, O S A K A 572 J A P A N

国籍 (国名): 日本国 J a p a n

住所 (国名): 日本国 J a p a n

氏名 (名称) 及びあて名: (姓・名の順に記載; 法人は公式の完全な名称を記載; あて名は郵便番号及び国名も記載)

国籍 (国名):

住所 (国名):

氏名 (名称) 及びあて名: (姓・名の順に記載; 法人は公式の完全な名称を記載; あて名は郵便番号及び国名も記載)

国籍 (国名):

住所 (国名):

氏名 (名称) 及びあて名: (姓・名の順に記載; 法人は公式の完全な名称を記載; あて名は郵便番号及び国名も記載)

国籍 (国名):

住所 (国名):

☐ その他の出願人が他の続票に記載されている。

THIS PAGE BLANK

第Ⅲ欄 代理人又は共通の代表者、通知のあて名

下記に記載された者は、☒ 代理人 又は ☐ 共通の代表者 として

☒ 既に選任された者であって、国際予備審査についても出願人を代理する者である。

☐ 今回新たに選任された者である。先に選任されていた代理人/共通の代表者は解任された。

☐ 既に選任された代理人/共通の代表者に加えて、特に国際予備審査機関に対する手続きのために、今回新たに選任された者である。

氏名(名称)及びあて名:(姓・名の順に記載;法人は公式の完全な名称を記載;あて名は郵便番号及び国名も記載)

電話番号:

(06) 949-1261

ファクシミリ番号:

(06) 949-0361

加入電話番号:

6214 弁理士 青山 葆 AOYAMA Tamotsu

8640 弁理士 河宮 治 KAWAMIYA Osamu

9146 弁理士 石井 久夫 ISHII Hisao

〒540 日本国大阪府大阪市中央区城見1丁目3番7号

IMPビル 青山特許事務所

Aoyama & Partners, IMP Building,

3-7, Shiromi 1-chome, Chuoh-ku,

Osaka-shi, OSAKA 540 JAPAN

☐ 代理人又は共通の代表者が選任されておらず、上記枠内に特に通知が送付されるあて名を記載している場合は、レ印を付す

第Ⅳ欄 補正に関する記述

出願人は、国際予備審査機関に下記のことを希望する。*

(i) ☒ 出願時の国際出願を基礎に国際予備審査を開始すること。

(ii) ☐ 特許協力条約第34条の規定に基づいてなされた以下の補正を考慮すること。

☐ 明細書(補正書添付)

☐ 請求の範囲(補正書添付)

☐ 図面(補正書添付)

(iii) ☐ 特許協力条約第19条の規定に基づいて国際事務局へ提出した請求の範囲の補正を考慮すること。(補正書の写し添付)

(iv) ☐ 特許協力条約第19条の規定に基づく請求の範囲について行った補正を無視し、かつ、取り消されたものと同様にして開始すること。

(v) ☐ 優先日から20月経過まで国際予備審査の開始を延期すること(ただし、国際予備審査機関が、特許協力条約第19条の規定に基づき行われた補正書の写しの受領、又は当該補正を希望しない旨の出願人からの通知を受領した場合を除く(規則69.1(d))。 (この□は、特許協力条約第19条の規定に基づく期間が満了していない場合にのみ、レ印を付すことができる。)

* 記入がない場合は、1)補正がないか又は国際予備審査機関が補正(原本又は写し)を受領していないときは、出願時の国際出願を基礎に予備審査が開始され、2)国際予備審査機関が、見解書又は予備審査報告書の作成開始前に補正(原本又は写し)を受領したときは、これらの補正を考慮して予備審査が開始又は続行される。

第Ⅴ欄 国の選択

☒ 出願人は、特許協力条約第Ⅱ章に拘束されている全ての指定国を選択する。
ただし、以下の指定国を除く。

(もし、出願人が選択を希望しない指定国がある場合は、その国名又は国コードを記載しなければならない。)

4000 PAGE BOOK (000000)

第Ⅵ欄 照合欄

この国際予備審査請求書には、国際予備審査のために下記の書類が添付されている。

1. 特許協力条約第34条の規定に基づく補正（差替え用紙）

明細書 枚

請求の範囲 枚

図面 枚

2. 特許協力条約第34条の規定に基づく補正の差出書 枚

3. 特許協力条約第19条の規定に基づく補正書の写し 枚

4. 特許協力条約第19条の規定に基づく説明書の写し 枚

5. その他（具体的に記載する）： 枚

国際予備審査機関記入欄

受 領

未 受 領

☐☐☐☐☐☐☐☐☐☐☐☐☐☐

この国際予備審査請求書には、さらに下記の書類が添付されている。

1. ☐ 別個の記名押印された委任状4. ☒ 手数料計算用紙2. ☐ 包括委任状の写し☒ 納付する手数料に相当する特許印紙を貼付した書面3. ☐ 記名押印（署名）に関する説明書☒ 国際事務局の口座への振込を証明する書面5. ☐ その他（具体的に記載する）：

第Ⅶ欄 提出者の記名押印

各人の氏名（名称）を記載し、その次に押印する。

青 山 稔



国際予備審査機関記入欄

1. 国際予備審査請求書の実際の受理の日

2. 規則 60.1(b)の規定による国際予備審査請求書の受理の日の訂正後の日付

3. ☐ 優先日から19月を経過後の国際予備審査請求書の受理。ただし、以下の4、5の項目にはあてはまらない。☐ 出願人に通知した。4. ☐ 規則 80.5により延長が認められている優先日から19月の期間内の国際予備審査請求書の受理5. ☐ 優先日から19月を経過後の国際予備審査請求書の受理であるが規則82により認められる。

国際事務局記入欄

国際予備審査請求書の国際予備審査機関からの受領の日：

THIS PAGE BLANK PAGE

P C T

手 数 料 計 算 用 紙

国 際 予 備 審 査 請 求 書 の 附 属 書

国際予備審査機関記入欄

国際出願番号

PCT/JP97/02265

出願人又は代理人の書類記号

660358

国際予備審査機関の日付印

出願人

松下電工株式会社

所定の手数料の計算

1. 特許協力条約に基づく国際出願等に関する法律（国内法）
第18条第1項第4号の規定による手数料
（予備審査請求料）（注1）

28,000 円 P

2. 取扱手数料（注2）

18,300 円 H

3. 所定の手数料の合計

P及びHに記入した金額を加算し、合計額を合計に記入・・・

46,300 円

合 計

（注1）法第18条第1項第4号の規定による手数料については、特許印紙をもって納付しなければならない。

（注2）取扱手数料については、国際予備審査機関である日本国特許庁の長官が告示する国際事務局の口座への振り込みを証明する書面を提出することにより納付しなければならない。

THIS PAGE IS BLANK

70
Translation

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

Applicant's or agent's file reference 660358	FOR FURTHER ACTION See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)	
International application No. PCT/JP97/02265	International filing date (day/month/year) 30 June 1997 (30.06.1997)	Priority date (day/month/year) 28 June 1996 (28.06.1996)
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC C01B 3/48		
Applicant MATSUSHITA ELECTRIC WORKS, LTD.		

<p>1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.</p> <p>2. This REPORT consists of a total of <u>3</u> sheets, including this cover sheet.</p> <p><input checked="" type="checkbox"/> This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).</p> <p>These annexes consist of a total of <u>4</u> sheets.</p>
<p>3. This report contains indications relating to the following items:</p> <p>I <input checked="" type="checkbox"/> Basis of the report</p> <p>II <input type="checkbox"/> Priority</p> <p>III <input type="checkbox"/> Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability</p> <p>IV <input type="checkbox"/> Lack of unity of invention</p> <p>V <input checked="" type="checkbox"/> Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement</p> <p>VI <input type="checkbox"/> Certain documents cited</p> <p>VII <input type="checkbox"/> Certain defects in the international application</p> <p>VIII <input type="checkbox"/> Certain observations on the international application</p>

Date of submission of the demand 19 December 1997 (19.12.1997)	Date of completion of this report 22 September 1998 (22.09.1998)
Name and mailing address of the IPEA/JP	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/JP97/02265

I. Basis of the report

1. This report has been drawn on the basis of *(Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to the report since they do not contain amendments.)*:

- ☐ the international application as originally filed.
- ☒ the description, pages 1-36, as originally filed,
 pages _____, filed with the demand,
 pages _____, filed with the letter of _____,
 pages _____, filed with the letter of _____.
- ☒ the claims, Nos. 2-29, as originally filed,
 Nos. _____, as amended under Article 19,
 Nos. _____, filed with the demand,
 Nos. 1,30, filed with the letter of 12 June 1998 (12.06.1998),
 Nos. _____, filed with the letter of _____.
- ☐ the drawings, sheets/fig _____, as originally filed,
 sheets/fig _____, filed with the demand,
 sheets/fig _____, filed with the letter of _____,
 sheets/fig _____, filed with the letter of _____.

2. The amendments have resulted in the cancellation of:

- ☐ the description, pages _____
- ☐ the claims, Nos. _____
- ☐ the drawings, sheets/fig _____

3. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).

4. Additional observations, if necessary:

THIS PAGE BLANK (UPTO)

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/JP97/02265

V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement

1. Statement

Novelty (N)	Claims	1-30	YES
	Claims		NO
Inventive step (IS)	Claims	1-30	YES
	Claims		NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1-30	YES
	Claims		NO

2. Citations and explanations

A modification apparatus having a raw material modification section, a shift reaction section and a CO oxidation section, wherein the CO oxidation section is disposed at the external periphery of the raw material modification section is neither disclosed in any of the documents cited in the ISR nor obvious to a person skilled in the art.

THIS PAGE BLANK (0870)